

福井大学審査
学位論文[博士(工学)]

超短パルスレーザーによる

ダイヤモンドライクカーボン膜へのテクスチャリングに関する研究

2015 年 3 月

嶋 正範

目 次

第 1 章 緒論	1
1.1 研究背景	1
1.1.1 社会的背景	1
1.1.2 低摩擦の被覆	3
1.1.3 低摩擦のテクスチャ技術	4
1.1.4 テクスチャリング技術	6
1.2 研究目的と概要	8
参考文献	9
第 2 章 DLC 膜へのテクスチャの形成	10
2.1 緒言	10
2.2 供試材料および実験方法	11
2.2.1 供試材料	11
2.2.2 実験装置および方法	17
2.3 実験結果	21
2.3.1 重ね合わせパルス数と周期構造形状の関係	21
2.3.2 フルエンスと周期構造形状の関係	23
2.4 周期構造形成メカニズムの考察	26
2.4.1 周期構造の形成モデル	26
2.4.2 電子プラズマ波の変調間隔と周期間隔の比較	28
2.5 結言	30
参考文献	31
第 3 章 各種 DLC 膜へのテクスチャの形成	32
3.1 緒言	32
3.2 供試材料および実験方法	33
3.2.1 供試材料	33
3.2.2 実験装置および方法	34
3.3 実験結果	35
3.3.1 フルエンスと周期構造形状の関係	35
3.3.2 DLC 膜の水素含有率と周期構造形状の関係	43
3.4 水素含有率と形成形状の考察	44
3.5 結言	46
参考文献	46
第 4 章 テクスチャの大面積形成	47
4.1 緒言	47
4.2 供試材料および実験方法	47
4.2.1 供試材料	47
4.2.2 加工システムおよび方法	48
4.3 実験結果	49
4.3.1 走査型加工（Y 軸直線加工）による周期構造の形成	49
4.3.2 ステージの移動と走査型加工（Y 軸直線加工）による周期構造の形成	53
4.3.3 フルエンスと周期構造の関係	55
4.3.4 周期構造の面積形成	56
4.4 結言	58

第 5 章 テクスチャの摩擦特性評価	59
5.1 緒言	59
5.2 供試材料および実験方法	59
5.3 摩擦摩耗試験結果	61
5.4 結言	64
参考文献	64
第 6 章 実働機械摺動部品へのテクスチャの形成	65
6.1 緒言	65
6.2 供試材料および実験方法	65
6.2.1 供試材料	65
6.2.2 加工システムおよび方法	66
6.3 実験結果	68
6.4 結言	70
参考文献	71
第 7 章 結論	72
謝 辞	74

第1章 緒論

1.1 研究背景

1.1.1 社会的背景

近年の社会的な課題は、各種産業機械からの二酸化炭素（CO₂: Carbon dioxide）排出量の削減や環境汚染物質に対する排出規制によるクリーン環境化、軽量化や燃焼の効率化による省エネルギー化等、環境保全・省資源に関する強い要請である。

Fig. 1-1 に 2012 年度の家計関連と企業・公共関連の CO₂ 排出量の内訳を示す(土居他, 2014)。家計関連の排出量は、自家用車、家庭、一般廃棄物を合計して 22 %を占め、企業や公共関連の排出は残りの 78 %である。内訳の中でも、運輸部門に関する CO₂ 排出量は、家計と企業を合計すると約 20 %を占めており、今後の新興国の経済規模の拡大も考慮すると、運輸部門からの排出量の削減が急務となっている。

運輸部門の CO₂ 排出量の内訳を Fig. 1-2 に示す(独立行政法人国立環境研究所, 2014)。自動車（乗用車および貨物車）からの CO₂ 排出量は約 80 %を占めており、削減技術の開発が重要視されている。

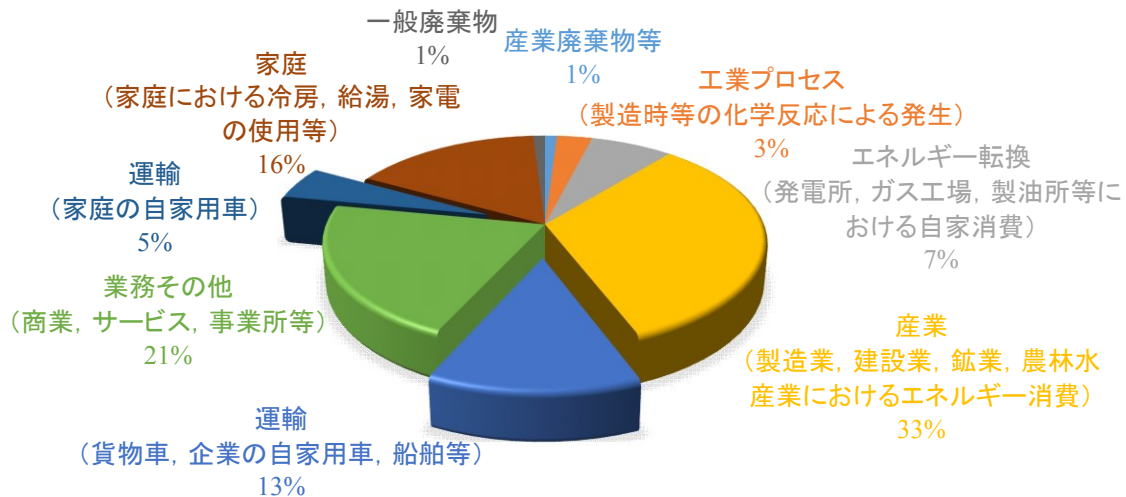


Fig. 1-1 Breakdown of the quantity of CO₂ emission in home and the company.
(土居他, 2014)

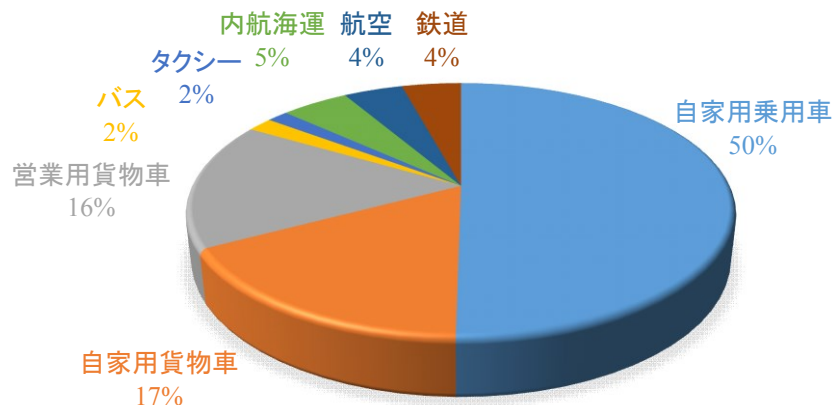


Fig. 1-2 CO₂ emissions in the transportation section.
(独立行政法人国立環境研究所, 2014)

CO₂排出削減には、エンジン効率の向上、空気抵抗の低減やころがり抵抗の低減など、数多くの自動車の技術的な課題の解決が重要となっている。Fig. 1-3 に、自動車における CO₂ 排出削減策を示す(太刀川, 2008)。削減には、①新動力源利用や②燃費向上（化石燃料の高効率利用）などの省エネルギー化対策が提案されている。

①新動力源利用の場合、電気自動車（EV: Electric Vehicle）や燃料電池自動車（FCV: Fuel Cell Vehicle）などの次世代自動車の普及が求められる。EV は、充電式電池に蓄えた電気によりモータを駆動し走行する。FCV は、燃料電池で発電した電気によりモータを駆動し走行する。EV および FCV のエネルギー源は、電気および水素であるため、CO₂ 排出量が極めて少ない。長期的見通しでは広い普及が期待されているが、現在のところ航続距離、製造費用や公共施設の整備などの課題を抱えている。

②燃費向上においては、現行の自動車（エンジン車）に対して様々な対策が求められる。燃費を悪化させる主な要因は、走行抵抗と自動車機構内のエネルギー損失である。エネルギー損失の中でも摺動部品の摩擦損失の低減や伝達効率の向上といったトライボロジー（相対運動を行いながら相互作用を及ぼし合う表面及びそれに関連する実際問題の科学技術）に関する技術は、燃費向上に大きく結びつくことから検討されている(太刀川, 2008)。

このような社会的な背景から、摺動部品の摩擦損失の低減に関するトライボロジーの研究が活発に行われている。

最近の研究では、摺動部品に高硬度・低摩擦係数の膜を被覆する方法や、表面に低摩擦を導くテクスチャを形成する方法(梅原, 2008)などが有効な技術として多く研究されている。

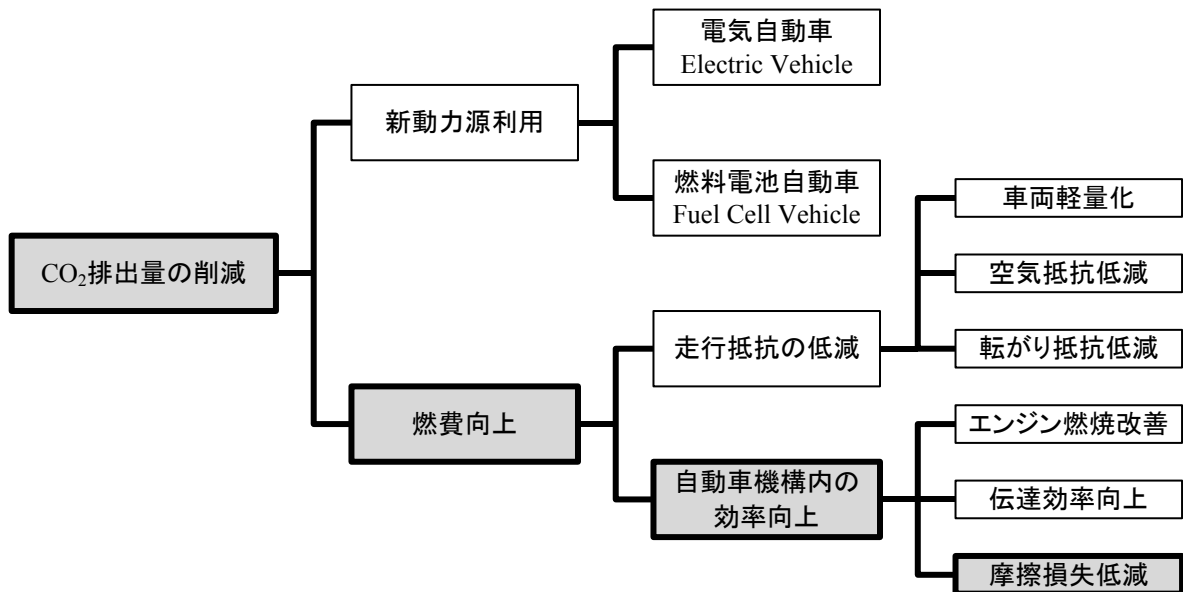


Fig. 1-3 CO₂ reduction method of automobile. (太刀川, 2008)

1.1.2 低摩擦の被覆

低摩擦の被覆について、摩擦表面の改質が改善策として行われている。Fig. 1-4 に表面改質技術と処理プロセスの一覧を示す。表面改質は、①材料の表面内部に必要な性質を備えた層を形成する方法と②表面に異なった物質を被覆（コーティング）する方法に大別される。コーティングは、基材とは全く異なる組成や構造を持つ物質を選択でき、基材に影響されることなく任意の特性を有する表面創成が可能である(塩沢, 1995)。

被覆の中でも、ダイヤモンドライクカーボン（DLC; Diamond-Like Carbon）膜は、特に優れた機能特性を持つ薄膜として注目されている。

DLC 膜は、1970 年代初頭に Sol Aisenberg らによりイオンビーム蒸着法を用いて実現された炭素膜(Sol and Ronald, 1971)であり、膜の構造はダイヤモンドが有する sp^3 結合とグラファイトが有する sp^2 結合が混在した炭素原子の骨格構造で、明確な結晶構造を持たない(中東, 2007)。したがって、ダイヤモンド構造に由来する高硬度と、グラファイト構造に由来する固体潤滑性を兼ね備えた薄膜として認知されている。

加えて、耐摩耗性、低摩擦性、表面平滑性、化学的安定性、ガスバリア性、生体親和性など、摺動部品に要求される特性に優れることから、金型や切削工具、自動車部品、磁気ヘッドをはじめ、ペットボトル、ステント（医療器具）など多岐にわたり応用が進んでいる薄膜である(斎藤他, 2006)。

DLC の成膜法は、Sol Aisenberg らにより成膜が実現されて以来、多くの研究者や技術者により研究が行われた。その結果、高周波プラズマ法、イオン化蒸着法、スパッタ法などが開発された。これらの成膜法における原料（炭素供給源）には、一般的にメタン（ CH_4 ）、ベンゼン（ C_6H_6 ）、アセチレン（ C_2H_2 ）などの炭化水素系ガスが用いられることから、膜には水素（H）が含有される。膜は、水素の含有量によって耐摩耗性などが異なることが知られている。

以上のように、DLC は、摺動特性に優れ、成膜法や炭素供給源の選択により広範な特性の膜が作製可能な被覆技術である。

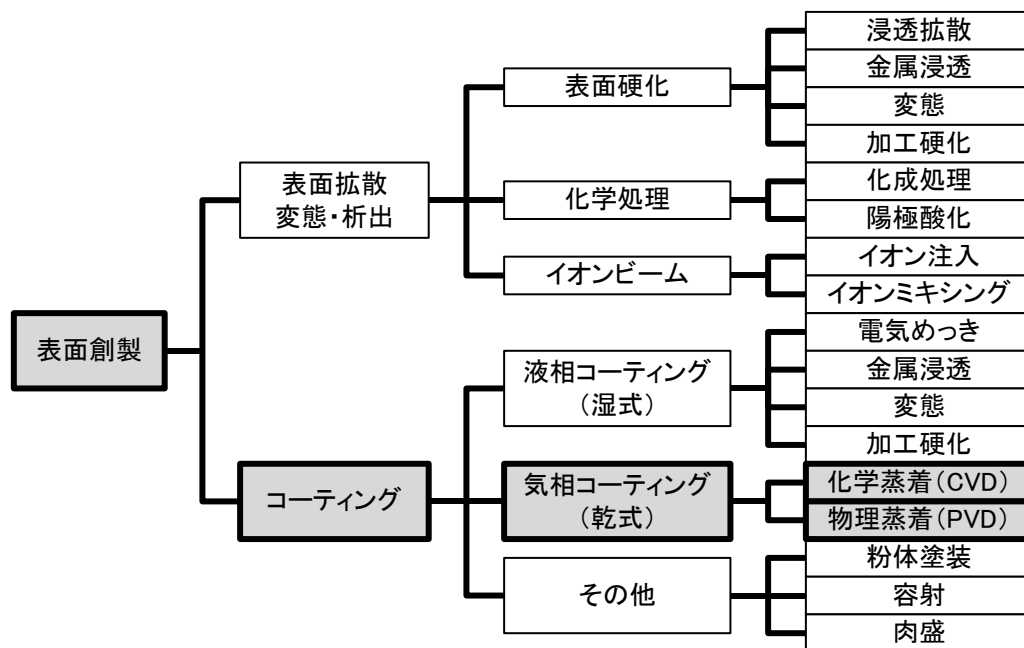


Fig. 1-4 Surface reforming technology and processing method. (塩沢, 1995)

1.1.3 低摩擦のテクスチャ技術

テクスチャ技術について、機械部品の表面への凹凸の付与（テクスチャリング）による摩擦・摩耗特性の向上は古くから行われてきた。近年、リソグラフィ加工、レーザ加工、マイクロブラスト加工など、規則正しい表面テクスチャリング（表面パターンニング）が可能となり、表面テクスチャリングが発現するトライボロジー特性が注目されている。Fig. 1-5 に示すように、表面テクスチャリングによるトライボロジー特性への効果は、①流体力学作用、②潤滑剤の保持効果、③摩耗粒子の回避効果があり、表面微細加工による摩擦・摩耗機能の向上が図られている(梅原, 2008)。流体力学作用では、突起（凸部）によって潤滑剤の流路前方が狭くなると、潤滑剤の分子同士の押し合いによって負荷能力が生じる（くさび作用）。境界潤滑、混合潤滑下では、極薄油膜のため固体接触や、その時に生じる摩耗粉の噛み込みによって摩擦力の増加が容易に生じる。表面の凹部は潤滑油保持と供給、摩耗粉の逃げ部の役割を果たす。

表面テクスチャリングによる自動車部品の摩擦特性改善に関する研究例を示す。摩擦力低減を目的とした表面処理技術に、ピストンスカート部へのショットピーニングによるディンプル加工(荻原他, 2001)や、ピストンリングへのレーザによるディンプル加工(Gregory and Izhak, 2006)、エンジン用すべり軸受へのグループパターン加工(熊田他, 1998)などが行われている。Fig. 1-6 に Gregory らが報告したレーザ加工(LST; Laser Surface Texturing)ピストンリングの画像を引用する。レーザをスポット照射しピストンリングの側面に 10 μm 程度の深さのディンプルを付与することで、摩擦損失を最大で 25 %低減させている。Fig. 1-7 に熊田らが報告したマイクログループ軸受の外観を示す。円周方向にらせん状の溝を施すことにより、頂部が容易に変形・摩耗しやすくなりなじみ性が向上し、グループに沿った潤滑油の流量が多くなり軸受の温度上昇が抑制されると報告されている。

以上のようにテクスチャリングは、摩擦特性の改善が期待される技術である。

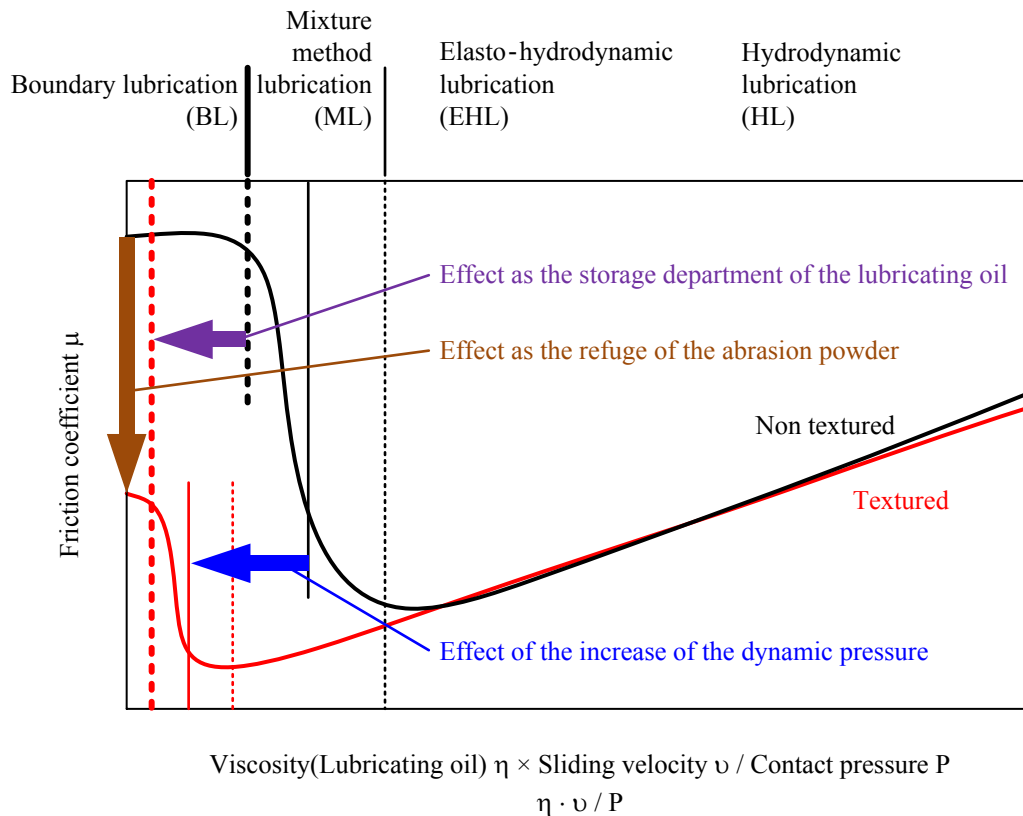


Fig. 1-5 Effect to a coefficient of friction by the texturing.

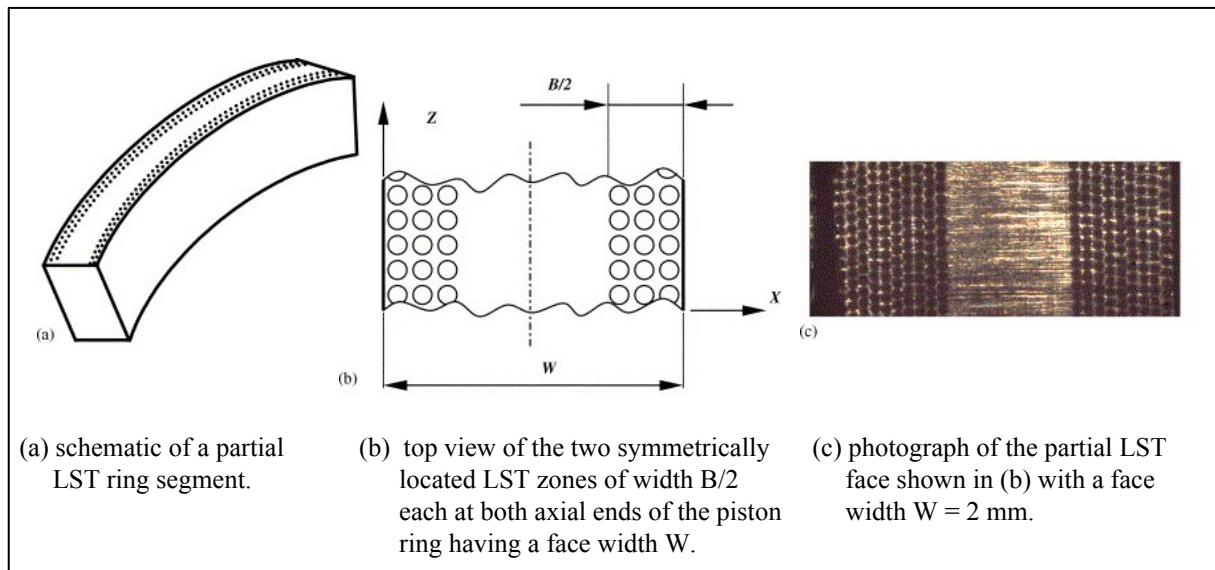


Fig. 1-6 Partial LST flat face piston ring. (Gregory and Izhak, 2006)

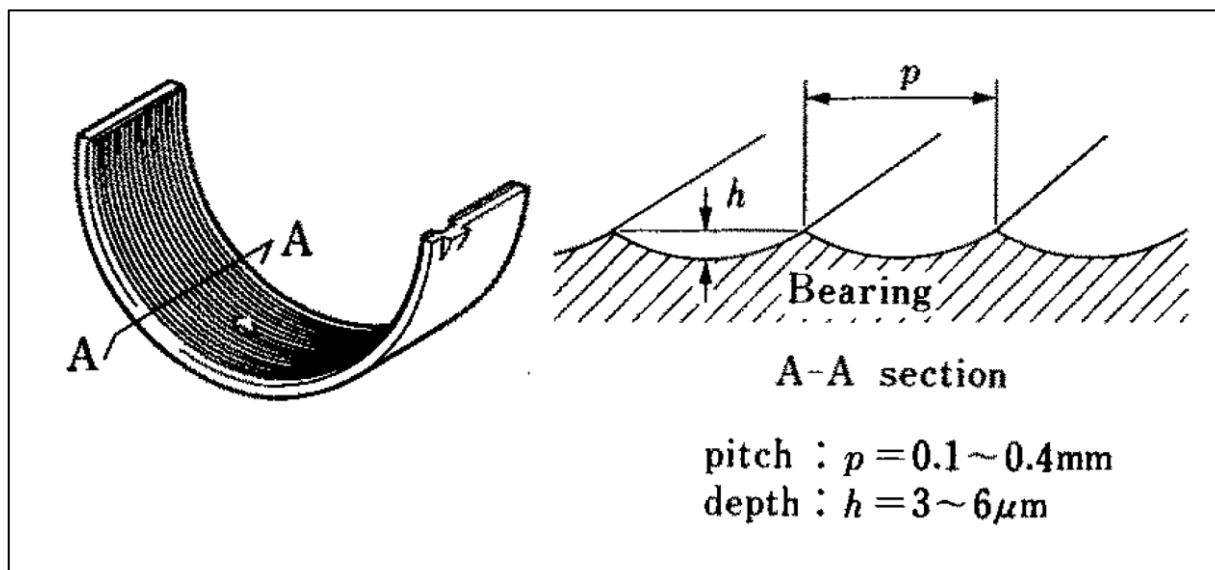


Fig. 1-7 軸受の外観とマイクログループの微視的形狀 (熊田他, 1998)

1.1.4 テクスチャリング技術

テクスチャリング技術の一つとして注目されているレーザ加工は、1950年代にレーザ(メーザ)が発明され、現在も加工に使う試みが行われている。

レーザ (LASER; Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation: 放射の誘導放出による光の増幅) とは、可視光線や赤外線領域に波長をもつ電磁波に共鳴して光を発する物質の総称である(新井武二, 2004)(姫野俊一他, 1992)(桜井彪, 1984)(伊賀健一, 1988)。特徴は、干渉性が良い(位相が揃っている)、単色性が良い(波長が単一である)、指向性が良い(ビームが1方向に進み、拡がり小さい)、集束度が良くエネルギー密度が高いなどがある(桜井彪, 1984)(中井, 1999)(安永, 1992)。また、光の振幅、光のパワー、波長、位相、周波数、偏光などの制御が可能である(大津, 1997)。

Fig. 1-8 にレーザ加工分野の誕生と現在までの経緯を示す(竹生, 2011)。初期におけるレーザ加工は、①レーザを加工対象物(金属)に照射、②レーザ光の電界により金属の自由電子が振動、③金属の格子振動を引き起こす、④レーザ照射領域において溶融・蒸発、⑤加工が成立という行程において、格子振動(熱)が加工対象物の熱伝導により照射領域外に拡散し融点に達しなかった。ここで、(1)逃げる熱よりも大きいエネルギーを注入する方法、(2)熱が逃げる前(非常に短い時間内)にエネルギーを注入する方法が考えられた。前者は、レーザの出力を増加(増幅)させる連続波(CW; Continuous wave)レーザの誕生に、後者はレーザのエネルギーを短い時間内に圧縮し最大出力を増加させるパルス(Pulse)レーザの誕生を導いた。前者は、熱加工、後者はアブレーション加工である。

連続波レーザは、溶接・切断という明確な目的のもと産業界において開発が進められた。

パルスレーザは、アブレーション現象を利用した応用研究が、大学・研究機関を中心に進められた。パルス幅(パルス持続時間: レーザが発振している時間の幅)は、1980年代の極短光パルス発生と増幅に関する技術の進歩により非常に短くなった。近年、パルス幅はフェムト秒(Femto second; 10^{-15}) オーダ(以後フェムト秒レーザと呼ぶ)が実現され、微小時間の発振が可能となった。これにより、分子振動や格子振動周期と同程度のごく短時間に高密度なエネルギーを注入できるようになったため、物質内でエネルギーの空間的な拡散が極端に減少された。その結果、熱影響の小さい高精度な加工が可能となった。

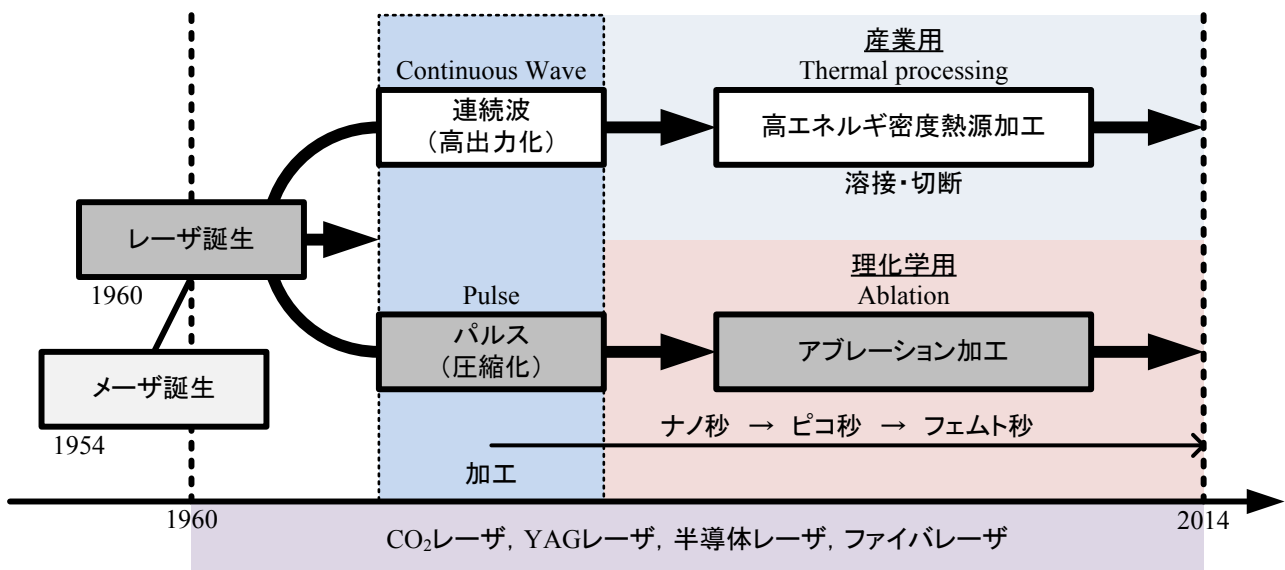


Fig. 1-8 History of the field of laser processing. (竹生, 2011)

第1章 緒論

フェムト秒レーザの研究については、2003年に橋田がレーザフルエンス（単位面積あたりの照射エネルギー）を制御して金属材料に照射すると波長よりも短い周期的な微細構造が形成されることを報告(橋田, 2002)して以来、メカニズムや産業応用など盛んに研究されている。Fig. 1-9に橋田らが報告した微細構造のSEM像を引用する。波長 800 nm, パルス幅 100 fs のレーザを銅に照射した結果、レーザ波長オーダの周期的な溝構造が形成されていることがわかる。

近年、レーザをアブレーション閾値近傍のフルエンスで金属や窒化クロム（CrN; Chromium nitride）、窒化チタン（TiN; Titanium nitride）、DLCなどの硬質薄膜に照射すると、レーザ波長よりも短い間隔の微細構造が形成される(Yasumaru, et al., 2003, 2005)ことが報告されている。

Fig. 1-10に安丸らが報告した微細構造のSEM像を引用する。波長 800 nm, パルス幅 40 fs のレーザをTiNに照射した結果、橋田らの報告と同様に周期的な溝構造が形成されていることがわかる。

また、このような周期的な溝構造を形成することによる摩擦低減効果も明らかにされている(Mizuno et al., 2006)(沢田博司他, 2004)。しかしながら、このような微細構造（テクスチャ）による摩擦低減効果は、レーザスポット径内のサブミリオータの評価である。したがって、摩擦試験が可能な数十 mm²の微細構造の形成が実証されていないため、実働機械摺動部品における摩擦低減効果や微細構造の形成の可否などは明らかにされていない。

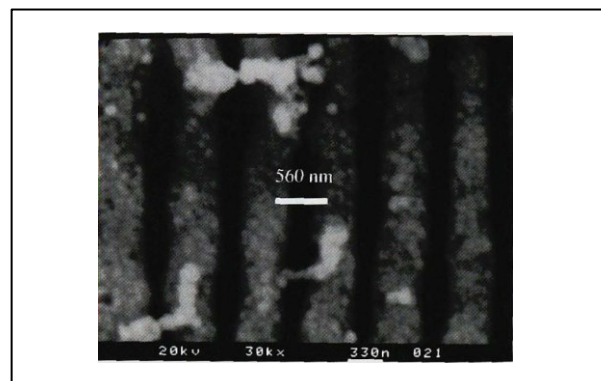


Fig. 1-9 アブレーション閾値近傍で観測される周期構造(橋田, 2002)
(物質：銅, パルス幅：100 fs, 波長：800 nm)

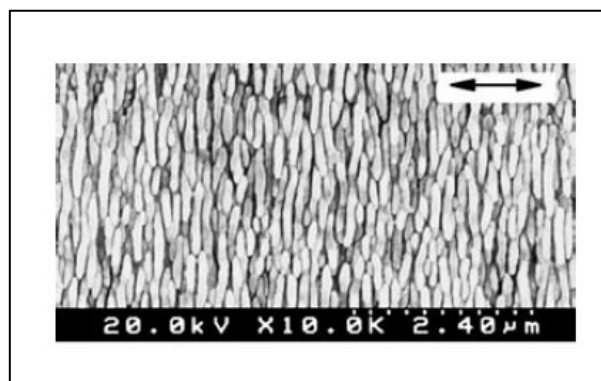


Fig. 1-10 SEM images of the TiN surfaces ablated by the 800 nm, fs-laser pulses with p-polarization. (Yasumaru, et al., 2003)

1.2 研究目的と概要

本研究では、摺動部品の摩擦低減への適用を目標として、先進的な薄膜とテクスチャ技術の融合による新しい表面創製法の開発を目的とする。耐摩耗性・低摩擦性に優れるが高硬度かつ炭素材料であるため表面形状付与（テクスチャリング）が困難な DLC 膜と、短時間に高エネルギーを注入できるため非熱加工が可能な超短パルスレーザー（フェムト秒レーザー）によるテクスチャリングの融合は、新たな機能を備えた摺動面の創製が期待される。しかしながら、従来の技術では、そのテクスチャリングの領域は、レーザースポット径内のサブミリオードであった。そのため、摩擦試験が可能な数十 mm^2 の微細構造の形成とその機能評価が実証されておらず、実働機械摺動部品における摩擦低減効果や微細構造の形成の可否など工業的な有用性は明らかにされていない。

本研究では、DLC 膜にフェムト秒レーザーを照射し、創製される表面のテクスチャとその工業的な適用の可能性について研究する。

第1章 は緒論であり、現在の摺動部品の摩擦低減に関する技術として被覆技術およびテクスチャ技術に注目し、関連する研究の文献調査結果を示し、本研究の目的、課題、解決することによる学術と工業・社会的な意義を述べる。

第2章 では、テクスチャリングの基礎研究として、フェムト秒レーザーと光学系により加工システムを設計・構築する。それらを用いて DLC 膜にレーザーを任意の照射エネルギーで照射し、照射条件とレーザースポット径内に形成されるテクスチャ形状の関係を明らかにし、その形成メカニズムを考察する。

第3章 では、DLC 膜は被覆方法により様々な特性を示すことから、成膜方法や水素含有率などが異なる 6 種類の DLC 膜にフェムト秒レーザーを照射して、各 DLC 膜の材料特性と形成されるテクスチャ形状の関係を明らかにする。

第4章 では、テクスチャを大面積で形成するために、フェムト秒レーザーと NC ステージを組み合わせた大面積加工システムを設計・構築する。それらを用いて、加工条件とテクスチャの形状の関係を明らかにし、最適な加工条件を選定する指針を考察し提示する。

第5章 では、テクスチャの摺動材への適用における有用性を検証するために、テクスチャを大面積形成した DLC 膜に対し、潤滑下でブロックオンリング方式の摩擦試験を行い摩擦低減効果を考察する。

第6章 では、実働機械摺動部品への展開の一例として、ピストンリングを取り上げ、フェムト秒レーザーと NC 回転ステージを組み合わせた円筒面加工システムを設計・構築し、曲面を有する部材にもテクスチャを形成できることを検証し、本研究成果の実用性を考察する。

第7章 は結論であり、得られた結果をまとめ、今後の産業における展望を述べる。

参考文献

- 新井武二, はじめてのレーザプロセス, 工業調査会, (2004), pp.14-15.
- 新井武二, レーザ加工の基礎工学, 丸善出版, (2013), pp.76-77.
- 土居健太郎, 吉崎仁志, 亀井雄, 渡邊大介, 富田翼, 2012 年度 (平成 24 年度) の温室効果ガス排出量 (確定値) について, 環境省地球環境局総務課 低炭素社会推進室 報道発表資料, (2014), p.21.
- 独立行政法人国立環境研究所監修, 国立環境研究所地球環境研究センター 温室効果ガスインベントリオフィス (GIO) 編, 日本国温室効果ガスインベントリ報告書, (2014)
- Gregory, R. and Izhak, E., Testing piston rings with partial laser surface texturing for friction reduction, *Wear*, No.261(2006), pp.792-796.
- 荻原秀実, 山田裕, 石渡正人, MD 処理によるエンジンしゅう動抵抗の低減, 日本トライボロジ学会トライボロジ会議予稿集, No.5(2001), pp.327-328.
- 橋田昌樹, フェムト秒レーザへの産業界での期待 フェムト秒レーザ加工, *J.IEE Japan*, Vol.122, No.11(2002), pp.749-753.
- 姫野俊一, 久世宏明, 山口静夫, 浜本佳彦, レーザ入門, 森北出版, (1992), p.1.
- 伊賀健一, レーザー光学の基礎, オーム社, (1988), p.1.
- 熊田喜生, 橋爪克幸, 木村好次, 円周方向にマイクログループをもつすべり軸受の特性, *トライボロジスト*, Vol.43, No.6(1998), pp.456-461.
- Mizuno, A., Honda, T., Kikuchi, J., Iwai, Y., Yasumaru, N. and Miyazaki, K., Friction Properties of the DLC Film with Periodic Structures in Nano-scale, *Tribology Online*, Vol.1, No.2(2006), p.44.
- 中東孝浩, 環境に優しい DLC コーティングの現状と今後の動向, 表面技術, Vol.58, No.10(2007), pp.582-588.
- 中井貞雄, パワーレーザーの技術, オーム社, (1999), pp.2-4.
- 大津元一, 入門レーザー, 裳華房, (1997), p.1.
- 斎藤秀俊, 大竹尚登, 中東孝浩, DLC 膜ハンドブック, エヌ・ティー・エス, (2006)
- 桜井彪, レーザー, パワー社, (1984), pp.1-8.
- 沢田博司, 川原公介, 二宮孝文, 森淳暢, 黒澤宏, フェムト秒レーザによる微細周期構造のしゅう動特性に及ぼす影響, 精密工学会誌論文集, Vol.70, No.1(2004), p.133.
- 塩沢和章, 表面・界面の創製と工業的応用, 機械の研究, Vol.47, No.9(1995), pp.913-922.
- Sol, A. and Ronald, C., Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon, *Journal of Applied Physics*, Vol.42, No.7(1971), pp.2953-2958.
- 太刀川英男, 自動車産業のトライボロジーに関する技術課題と DLC コーティング, 表面技術, Vol.59, No.7(2008), pp.437-442.
- 竹生修己, 先端固体レーザー, 社団法人レーザー学会編, (2011), p.273.
- 梅原徳次, 表面マイクロパターンニングによるトライボロジー特性の改良, 機械の研究, Vol.60, No.8(2008), pp.843-849.
- Yasumaru, N., Miyazaki, K. and Kiuchi, J., Femtosecond-laser-induced nanostructure formed on hard thin films of TiN and DLC, *Applied Physics*, Vol.A76, (2003), pp.983-985.
- Yasumaru, N., Miyazaki, K. and Kiuchi, J., Fluence dependence of femtosecond-laser-induced nanostructure formed on TiN and CrN, *Applied Physics*, Vol.A81, (2005), pp.933-937.
- 安永暢男, レーザが変える加工技術, 海文堂出版, (1992), pp.1-3.
- 安永暢男, レーザが変える加工技術, 海文堂出版, (1992), pp.37-38.

第2章 DLC 膜へのテクスチャの形成

2.1 緒言

近年、フェムト秒レーザのような超短パルスレーザをアブレーション閾値近傍のフルエンス（単位面積あたりの照射エネルギー）で金属や CrN, TiN, DLC などの硬質薄膜に照射すると、レーザ波長よりも短い間隔の周期的な微細構造が形成される (Yasumaru, et al., 2003, 2005) ことが報告されている。このような周期的な構造に関しては、形成メカニズムを考察した基礎的研究と、工業部品に形成して新しい機能の創出を目指した応用研究が行われている。

基礎的研究としては、沢田ら (沢田他, 2003) は、Si および金属に形成される構造の周期間隔がレーザ波長オーダーになることをレーザ光と表面散乱光との相互作用モデル (Guosheng, et al., 1982) によって説明している。坂部ら (Sakabe, et al., 2009) は、金属表面に形成される周期間隔が波長以下になることをレーザ光と表面プラズマとの相互作用で説明している。下間ら (Shimotsuma, et al., 2003) は、石英ガラス内部に形成される周期間隔が波長よりも小さく、レーザのフルエンスによって変化することを、電子プラズマ波とレーザ光との相互作用で説明している。

一方、応用研究としては、機械加工やトライボロジーの分野への応用として、潤滑剤の保持機能や流体潤滑膜の負荷能力などの視点から周期的な構造を有する表面のトライボロジー特性を調べた研究 (Mizuno, et al., 2006) (Yasumaru, et al., 2008) (沢田他, 2004) や周期的な構造による潤滑剤の保持機能を工具先端に適用した研究 (Kawasegi, et al., 2009) などが行われている。とくに高硬度で機械加工が難しい DLC 膜への適用に関しては、剥離の抑制 (沢田他, 2006) や潤滑剤の保持機能付与 (Blatter, et al., 1999) などの高機能化を狙ったテクスチャリング方法として試行されている。しかし、DLC 膜は非晶質（アモルファス）構造の結合体であり、原子間の結合形態によりさまざまな特徴をもった物質になるので、周期的な構造の形状を制御するためには基礎的な形成メカニズムの解明が重要である。現在のところ、DLC 膜における形成メカニズムに関しては、宮崎らが局所電場の増強 (Miyaji and Miyazaki, 2007) や近接場光の影響 (Volkov and Kaplan, 2009) を報告しているのみで、周期的な構造の形状を決定する要因については不明な点が多い。

本章では、DLC 膜への周期的な構造形成に関する基礎研究として、微小範囲（レーザスポット内）での膜表面に形成される周期構造の形状とフェムト秒レーザの照射条件の関係を明らかにし、その形成メカニズムを解明することを目的とし、照射エネルギーおよびパルス数を変化させて照射実験を行い、形成される周期的な構造の周期間隔や深さを調べた。さらに照射エネルギーと周期間隔の關係に形成メカニズムとして仮定した電子プラズマ波とレーザ光との相互干渉モデルを対応させて形成メカニズムを考察する。

2.2 供試材料および実験方法

2.2.1 供試材料

試験片には、算術平均粗さ $R_a = 0.08 \mu\text{m}$ に研磨した厚さ 4 mm の超硬合金平板（WC; Wolframium Carbide）（58 mm×38 mm×3.9 mm）を基材として、非平衡マグネトロンスパッタ（UBMS; Unbalanced Magnetron Sputtering）法により DLC（㈱神戸製鋼所製：BELCOAT）を成膜した。この UBMS 法は、被膜材料を真空中もしくはガス中で蒸発させて薄膜を形成する物理蒸着（PVD; Physical Vapor Deposition）の一つである。装置の構造を Fig. 2-1 に示す。UBMS 法は、ターゲット（被膜材料）付近で外側と内側の磁場バランスを意図的に崩すこと（非平衡）で、外側の磁力線の一部がワーク側にまで伸び、プラズマの一部が磁力線に沿ってワーク近傍まで拡散しやすくなり、ワークに照射する Ar イオン量を増大させることが可能である。この方法により耐摩耗性、密着性に優れた DLC が成膜可能である。本試験で用いる DLC 膜は、ターゲットにカーボンを用いて、高純度 Ar と 5%CH₄ の混合ガス雰囲気中で被覆した。

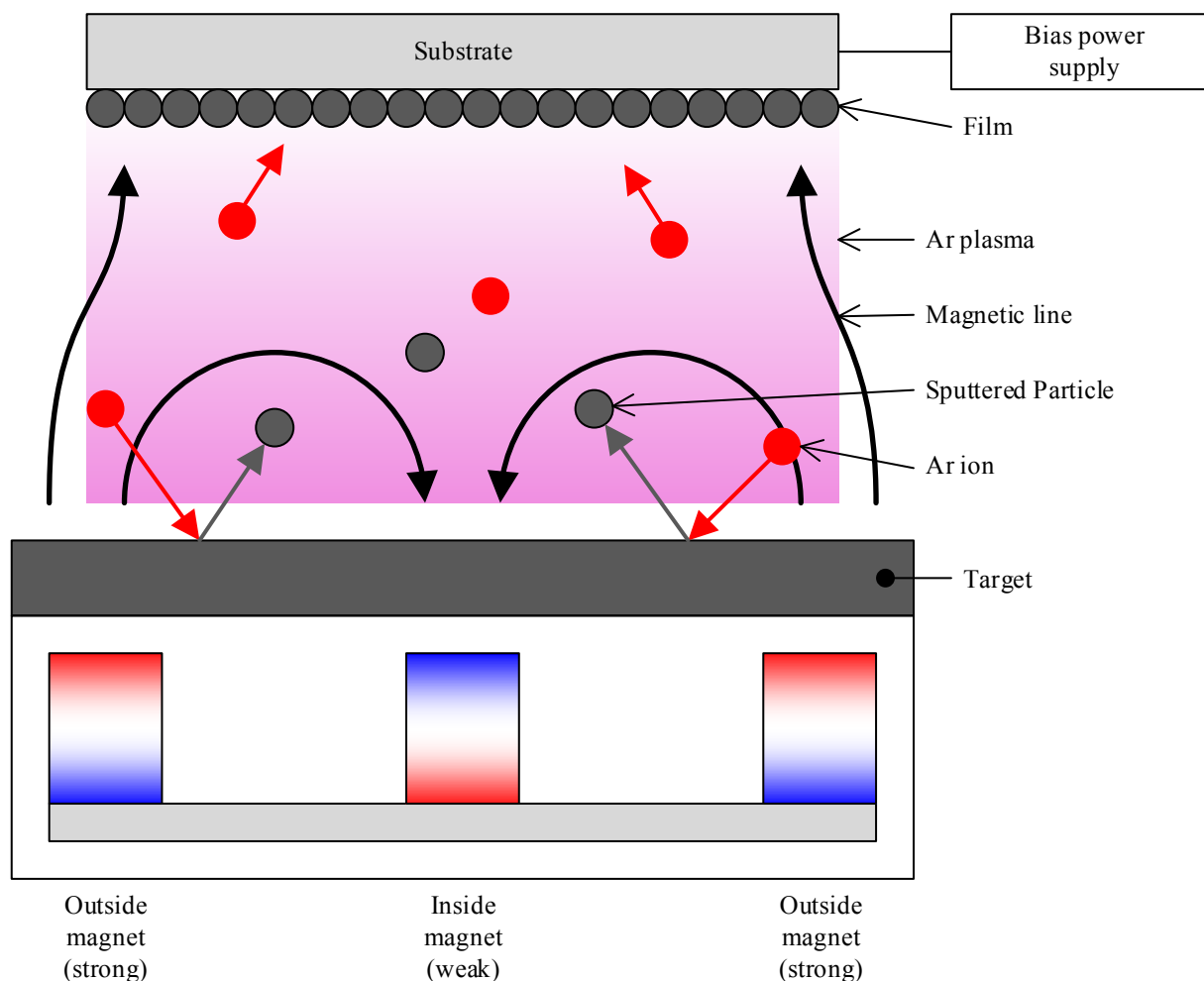


Fig. 2-1 Structure of Unbalanced Magnetron Sputtering equipment.

第2章 DLC 膜へのテクスチャの形成

Fig. 2-2 に DLC を成膜した試験片の写真，Table 2-1 に DLC 膜の特性を示す．膜厚 s は約 $1\text{ }\mu\text{m}$ ，算術平均粗さ R_a （触針式粗さ計による測定）は $10\sim 13\text{ nm}$ ，水素含有率は原子濃度約 20% ，インデンテーション硬さ（超微小押し込み硬さ試験機による測定）は約 20 GPa である．

膜厚はカロテスト（ナノテック ㈱ 製：研究くん）により測定した．Fig. 2-3 に装置の写真，Fig. 2-4 にカロテスト法による測定原理および Fig. 2-5 に DLC 膜のカロテスト研磨痕を示す．カロテストは，球を用いた球面研磨による膜厚測定法である．一定の直径の球（ $\phi = 25.4\text{ mm}$ ）を回転させながら，任意荷重を加えて膜表面に押し込み，回転する球の位置と接触荷重が安定したところで，球と膜の接触領域に研磨スラリー（ダイヤモンドペースト）を加えることで膜と基材がアブレイブ摩耗され，球の形状を転写した半円状の摩耗痕が生成される．その摩耗痕の表面を光学顕微鏡により観察すると，膜と基材の摩耗部位が投影された形状がみられる．投影形状の x および y の寸法を測定することにより式(2-1)から，膜の厚さ s が算出される．Fig. 2-5 の DLC 膜のカロテスト研磨痕より，膜厚 $s = 0.99\text{ }\mu\text{m}$ と算出された．

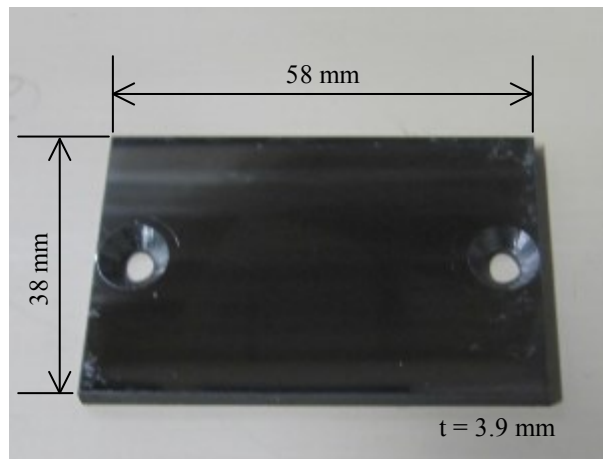


Fig. 2-2 Photograph of test specimen (DLC coated).

Table 2-1 Properties of test specimen (DLC coated).

Film thickness	s	$1.0\text{ }\mu\text{m}$
Surface roughness	R_a	$10\sim 13\text{ nm}$
Hydrogen content		$\leq 20\text{ at\%}$
Hardness		20 GPa

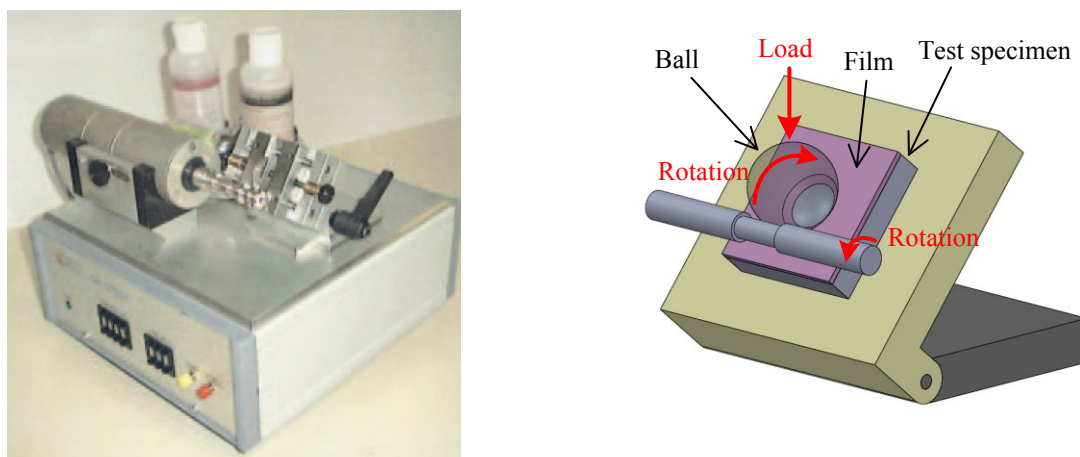


Fig. 2-3 Schematic drawing of film thickness measurement machine (Calotest).

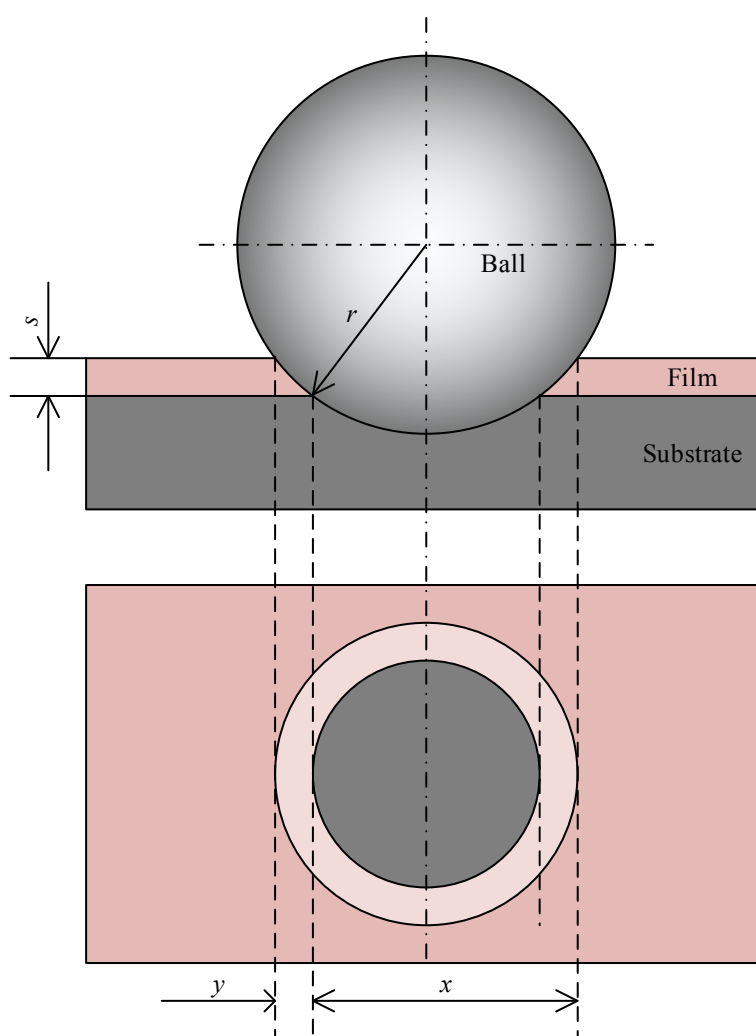


Fig. 2-4 Principle-explanatory drawing of Calotest.



Fig. 2-5 Worn marks of test specimen (DLC film).

$$s = \sqrt{r^2 - \left(\frac{x-y}{2}\right)^2} - \sqrt{r^2 - \left(\frac{x+y}{2}\right)^2} \cong \frac{x \cdot y}{2 \cdot r} \quad (2-1)$$

算術平均粗さ R_a は，粗さ形状測定機（株式会社東京精密製：SURFCOM 1400D）により測定した．Fig. 2-6 に装置の写真および仕様を示す．粗さ形状測定機は，ダイヤモンドの触針（先端半径 $2 \mu\text{m}$ ）を試験片表面に接触させ走査させることにより，試験片表面の形状を測定するものである．解析の規格は，JIS B 0601-2001 に対応させた．Fig. 2-7 に DLC 表面の形状プロファイルを示す．プロファイル結果より，算術平均粗さ $R_a = 10.2 \text{ nm}$ と算出された．

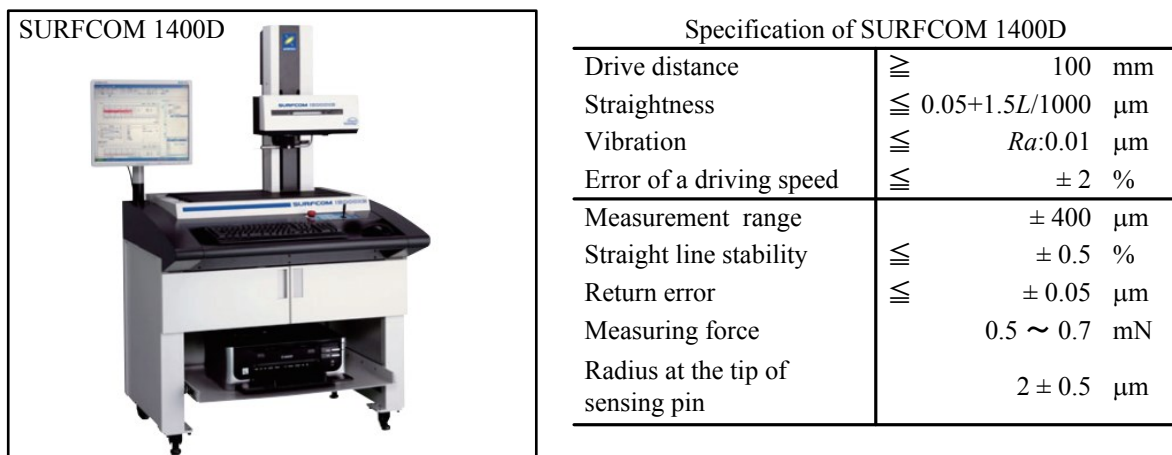


Fig. 2-6 Photograph of surface roughness measurement machine (SURFCOM 1400D).

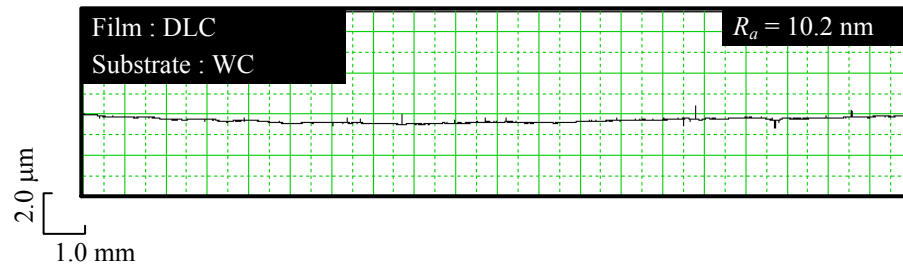


Fig. 2-7 Cross section profile of test specimen (DLC film).

水素含有率は、弾性反跳陽子検出法（ERDA; Elastic Recoil Detection Analysis）により評価した．ERDA 法の原理を Fig. 2-8 に示す．ERDA 法は、二価の He イオンを DLC 表面へ照射し、これにより前方へ反跳される水素原子核（陽子）の数を半導体検出器で計数し、DLC 内の水素原子数比率を求める．本研究では、2 MeV の He イオンを試験片面に対して 10° の角度で入射させ、前方 10° 方向に反跳された P (= H の原子核) を検出した．このとき、水素含有率は原子濃度約 20 %と求められた．

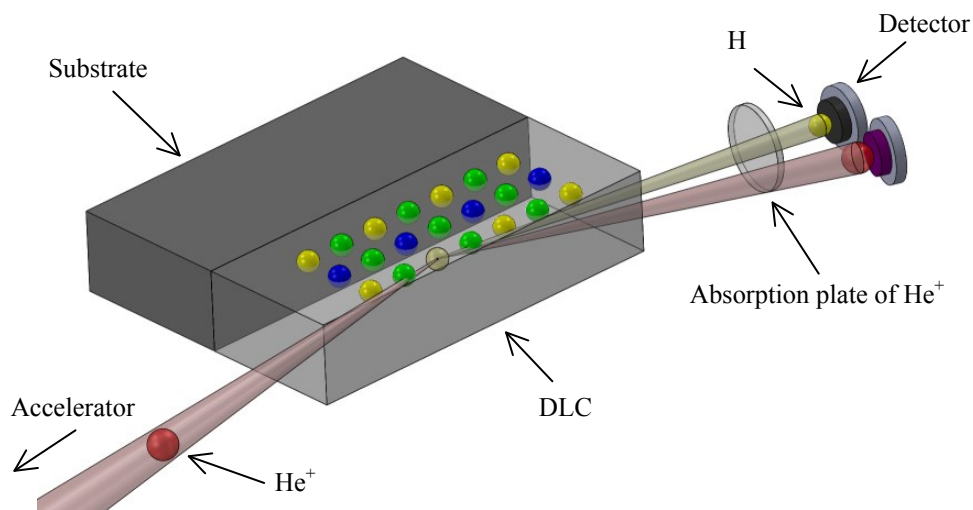


Fig. 2-8 Principle-explanatory drawing of hydrogen content measurement (ERDA).

第2章 DLC 膜へのテクスチャの形成

硬さは，超微小押し込み硬さ試験機（株式会社エリオニクス製：ENT-1100）により評価した．Fig. 2-9 に装置の写真および仕様，Fig. 2-10 に測定原理を示す．超微小押し込み硬さ試験（ナノインデンテーション）は，押し込み荷重を μN のオーダーで制御し，圧子の押し込み深さを nm のオーダーで測定する方法である．押し込み荷重 F に対する押し込み深さ h の関数をプロットし，荷重の印加から除荷までの全過程を連続的に測定する事により，硬度 H （式（2-2）：荷重 F をくぼみ面積 A_c で割った値）を算出する．このとき，DLC のナノインデンテーション硬さは 20 GPa と求められた．



Specification of ENT-1100

Range of load	10 ~ 100000 mgf
Control scheme of load	Electromagnetic force
Range of measurement	0 ~ 20 μm
Resolution	0.3 nm
Method of measurement	Electric capacity

Fig. 2-9 Photograph of hardness tester (ENT-1100).

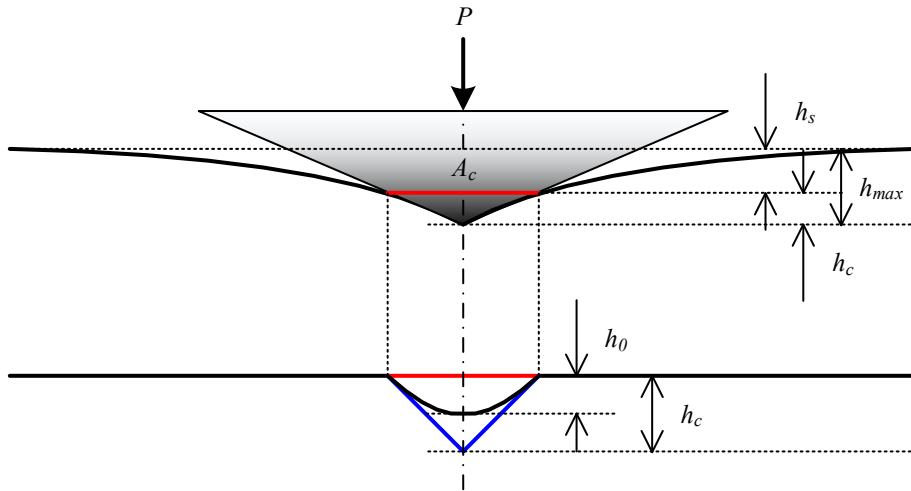


Fig. 2-10 Principle-explanatory drawing of hardness measurement.

$$H = \frac{P}{A_c}$$

$$A_c = f(h_c) \propto 24.5 \cdot h_c^2$$

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \cdot \frac{P}{S}$$

$$\varepsilon = m \cdot \frac{h_s}{h_{max} - h_0} = 0.75 \text{ (ISO 14577)}$$

$$S = \left(\frac{dP}{dh} \right)_{h_{max}}$$

(2-2)

2.2.2 実験装置および方法

Fig. 2-11 に本実験で使用したフェムト秒レーザ（サイバーレーザー社製：IFRIT）の仕様を示す．レーザの発振はパルスで，中心波長 λ は 800 nm，パルス幅 t は 180 fs，繰返し周波数 f_r は 1 kHz である．偏光は電場 E の振動方向が一定の直線偏光である．

Fig. 2-12 に実験装置の写真，Fig. 2-13 に概略図を示す．周期的な微細構造は，レーザ光をアブレーション閾値近傍のフルエンス（単位面積あたりの照射エネルギー）で照射することにより形成されると報告されていることから，レーザの集光を行った．集光にレンズを使用すると，レーザがレンズ媒体を通過する時に屈折率などの影響により光の伝搬時間に遅延が生じ，パルス幅の伸長が発生し熱加工となる．従って，本研究では凹面鏡を用い，焦点位置で加工が行えるように光学系を設計した．

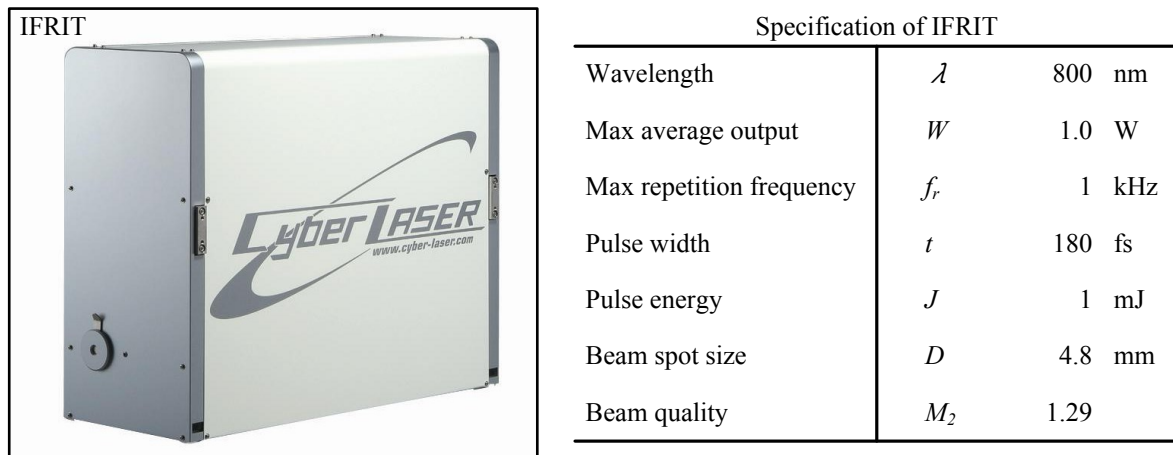


Fig. 2-11 Photograph of femtosecond laser (IFRIT).

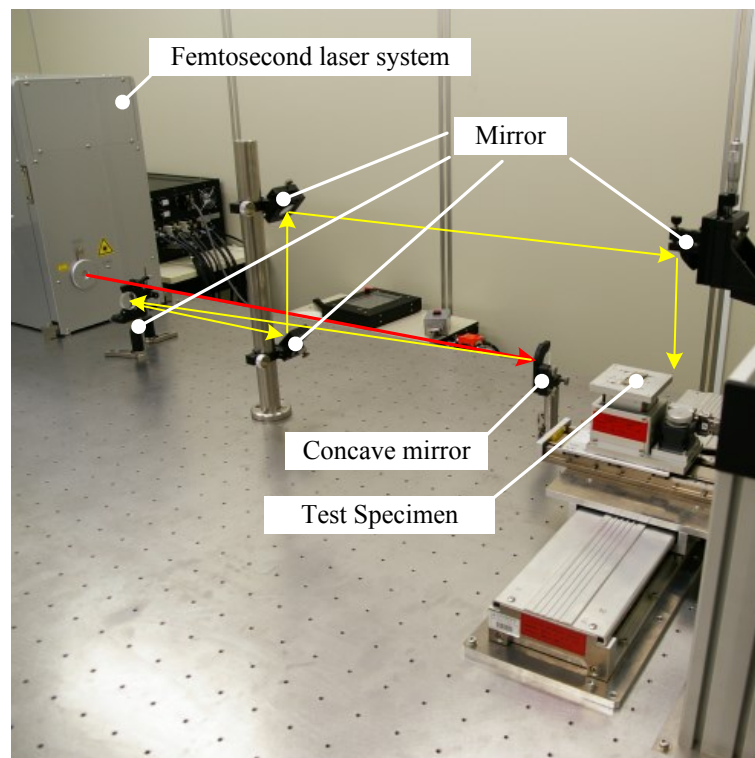


Fig. 2-12 Photograph of femtosecond laser system.

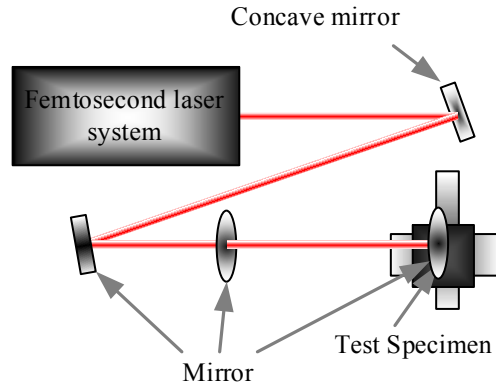


Fig. 2-13 Schematic drawing the top view of experimental apparatus.

集光後のスポット半径 r は，式 (2-3) および式 (2-4) により表される．

$$r = \omega_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda \cdot z}{\pi \cdot \omega_0^2} \right)^2} \cdot M_2 \quad (2-3)$$

$$\omega_0 = \left(\frac{2\lambda}{\pi} \right) \left(\frac{f_m}{D} \right) \quad (2-4)$$

ここで，回折限界を ω_0 mm，レーザ波長 $\lambda = 800$ nm，焦点からの距離 $z = 0$ mm，ビーム品質 $M_2 = 1.29$ ，凹面鏡の焦点距離を f_m mm，ビーム直径を D mm とした．

Fig. 2-14 に式 (2-3) および式 (2-4) から得られた凹面鏡の焦点距離とスポット直径の関数の理論値と， $f_m = 1000$ mm および 2000 mm の凹面鏡を使用した時のスポット直径の関係を示す．スポット直径は，出力 $W = 1.0$ W，レーザ照射のパルス数 $N = 10$ pulse とした時の照射痕の直径とした．

理論値と照射痕の値はほぼ一致しており，スポット直径は凹面鏡の焦点距離により制御可能であることがわかる．本研究では，スポット直径をより大きく構成できる $f_m = 2000$ mm の凹面鏡を用いた．

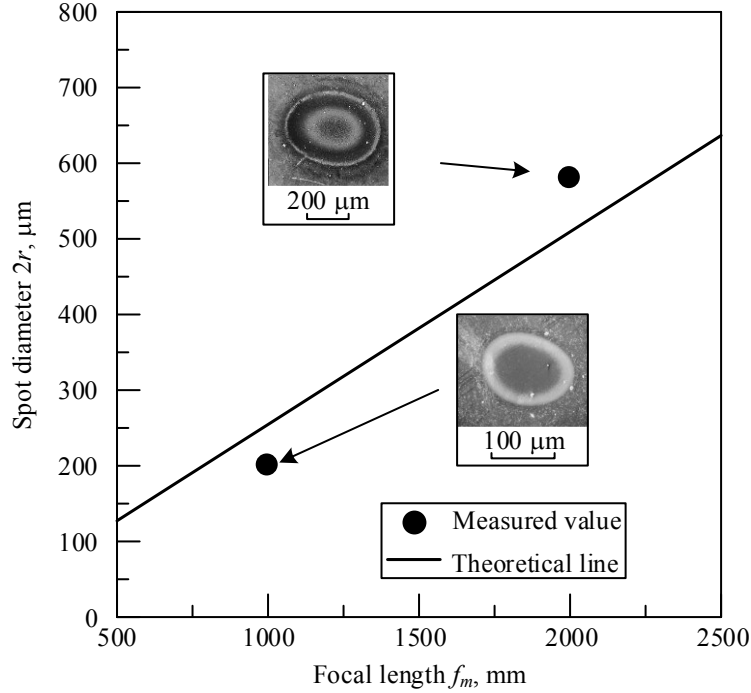


Fig. 2-14 Relationship between focal length and diameter of spot.

Fig. 2-15 に，レーザビームアナライザ（Spiricon 製：LBA-PC700）により測定した凹面鏡の焦点位置近傍（試験片表面近傍）におけるレーザ光（出力 $W=1.0\text{ W}$ ）のビーム形状を示す．レーザ光の断面エネルギー強度分布は，ガウス分布をした基本モード（ TEM_{00} ）である． $1/e^2$ 強度におけるビーム幅の平均径は $464\text{ }\mu\text{m}$ （長径 $a=497\text{ }\mu\text{m}$ ，短径 $b=431\text{ }\mu\text{m}$ ）となった．

実験は出力 W （フルエンス F ）を変化させたフェムト秒レーザを試験片の同一箇所に対して重ね合わせパルス数 N で照射し，照射痕をレーザ顕微鏡（LSM; Laser Scanning Microscope），走査型電子顕微鏡（SEM; Scanning Electron Microscope）および原子間力顕微鏡（AFM; Atomic Force Microscope）を用いて観察した．Fig. 2-16 にレーザ顕微鏡（株式会社：VK-8700）の写真および仕様，Fig. 2-17 に走査型電子顕微鏡（株式会社日立サイエンスシステムズ製：S-2600H）の写真および仕様，Fig. 2-18 に原子間力顕微鏡（株式会社島津製作所製：SPM-9500J）の写真および仕様を示す．

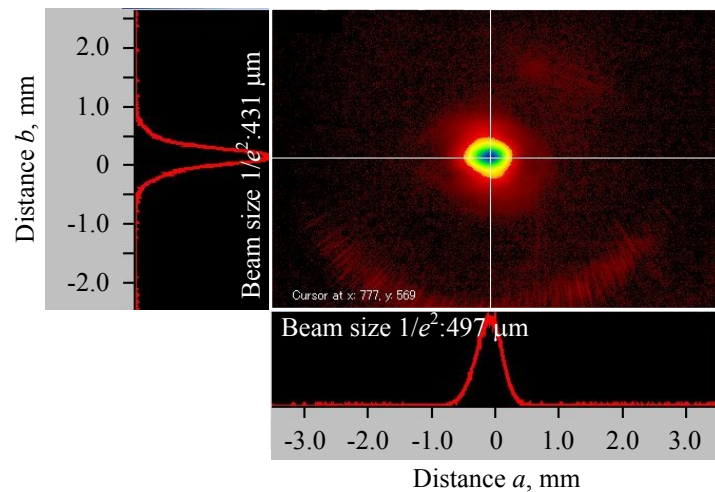


Fig. 2-15 Profile of laser beam irradiation near the focus position of a concave mirror.



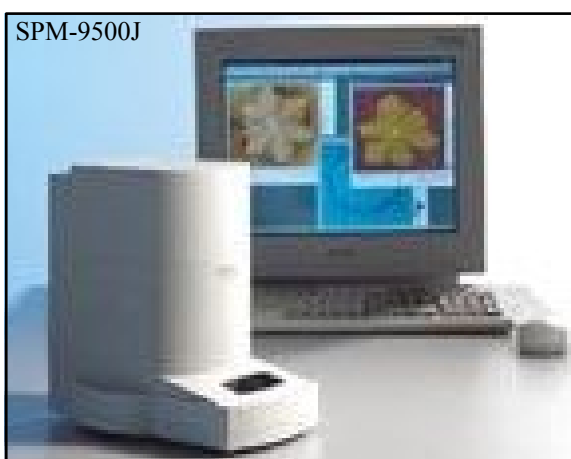
Specification of VK-8700	
Area range (10X)	1350 X 1012 μm
Area range (50X)	270 X 202 μm
Area range (100X)	135 X 101 μm
Measurement range (Height)	7 mm
Limit of resolution (Height)	0.01 μm
Limit of resolution (Width)	0.01 μm
Wavelength of light source	658 nm

Fig. 2-16 Photograph of Laser Scanning Microscope (VK-8700).



Specification of S-2600H	
Limit of resolution	4 nm
Accelerating voltage	0.5 ~ 30 kV
Maximum Specimen size	ϕ 50 mm

Fig. 2-17 Photograph of Scanning Electron Microscope (S-2600H).



Specification of SPM-9500J	
Measurement range (X)	2.5 ~ 125 μm
Measurement range (Y)	2.5 ~ 125 μm
Measurement range (Height)	5 μm
Limit of resolution (X)	0.2 nm
Limit of resolution (Y)	0.2 nm
Limit of resolution (Height)	0.01 nm
Maximum Specimen size	ϕ 24 X 8 mm

Fig. 2-18 Photograph of Atomic Force Microscope (SPM-9500J).

2.3 実験結果

2.3.1 重ね合わせパルス数と周期構造形状の関係

Fig. 2-19 に DLC 膜に出力 $W = 0.38 \text{ W}$ の条件で照射した照射痕の LSM (Fig. 2-16) 像と断面プロファイルを示す。断面プロファイルは、偏光方向 E に直角な照射痕の中心 (B 点) を通過する断面 $A-A'$ を測定した。Fig. 2-19 (a) に、 $N = 10 \text{ pulse}$ における照射痕の形状を示す。照射痕はビームプロファイルに対応した形状であり、その平均径は $563 \mu\text{m}$ (長径 $a = 621 \mu\text{m}$, 短径 $b = 504 \mu\text{m}$) と測定された。照射痕の平均径をビームプロファイルの $1/e^2$ 強度におけるビーム幅 $464 \mu\text{m}$ (長径 $a = 497 \mu\text{m}$, 短径 $b = 431 \mu\text{m}$) と比較すると、その比は $1:0.82$ となり近似している。そこで本研究では、照射痕の大きさをレーザスポット面積と見なし、照射痕の面積を測定して照射フルエンス F を算出した。Fig. 2-19 (a) では、 $F = 0.15 \text{ J/cm}^2$ と算出された。Fig. 2-19 (b), (c) に示す $N = 100 \text{ pulse}$, 1000 pulse における照射痕の断面形状は、平らな底部を持つ洋皿形のクレータ状となっており、中心部のクレータ深さ h_{ab} (未照射領域の平均線と照射痕中心部領域の平均線の差の絶対値) は、供試 DLC 膜の膜厚 $s = 1 \mu\text{m}$ に達していることがわかる。これは、DLC 膜がアブレーションによって除去されたためと考えられ、本研究では重ね合わせパルス数を DLC 膜の除去が基材まで達しないパルス数 $N = 10 \text{ pulse}$ とした。

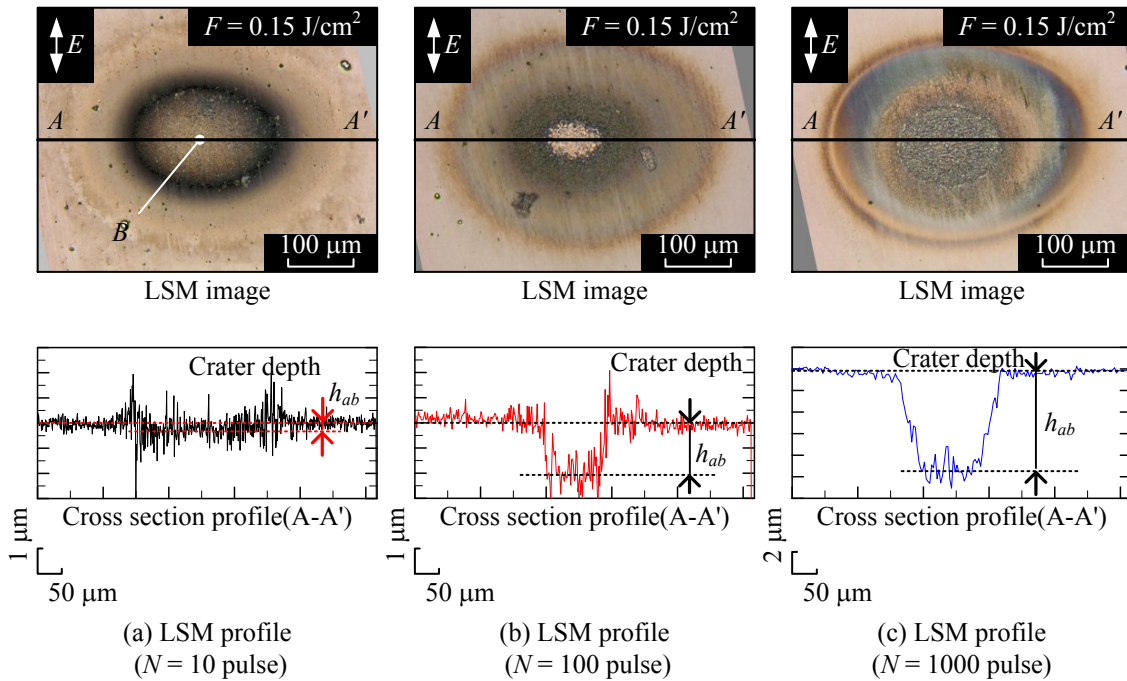


Fig. 2-19 LSM profile of radiation traces on DLC films.

形成される周期的な構造は，レーザ顕微鏡の分解能よりも小さいため SEM (Fig. 2-17) および AFM (Fig. 2-18) を用いて観察を行った．Fig. 2-20 に $N = 10$ pulse における照射痕中心部 (Fig. 2-19 (a) の B 点) の SEM 像を示す．偏光方向 E に対して直角な方向に長く溝と溝の間隔が周期的なグレーティング状の構造が形成された．本論文では，このような溝構造を周期構造と呼び，その形成を周期間隔 Λ で評価した．周期間隔 Λ は，SEM 像において，偏光方向 E に平行な任意直線を引き，直線上の連続した隣り合う黒色部中心間の距離を 50 点測定してそれらの平均値とした．このとき， $\Lambda = 441$ nm，標準偏差 $\sigma_\Lambda = \pm 100$ nm と測定された．Fig. 2-21 に $N = 10$ pulse における照射痕中心部 (Fig. 2-19 (a) の B 点) の AFM プロファイルを示す．断面プロファイルより周期的な凹凸が形成されていることがわかる．本論文では，この凹凸を深さ h で評価し，AFM の断面プロファイルにおける隣り合う山と谷の距離の 50 点の平均値とした．このとき， $h = 279$ nm，標準偏差 $\sigma_h = \pm 32$ nm と測定された．

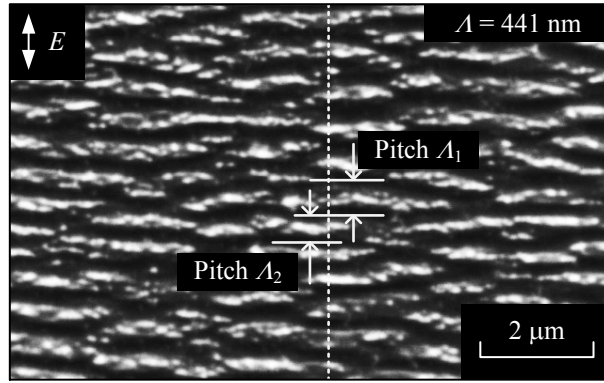


Fig. 2-20 SEM image of periodic structure.
($N = 10$ pulse, Fig. 2-19(a) Point B)

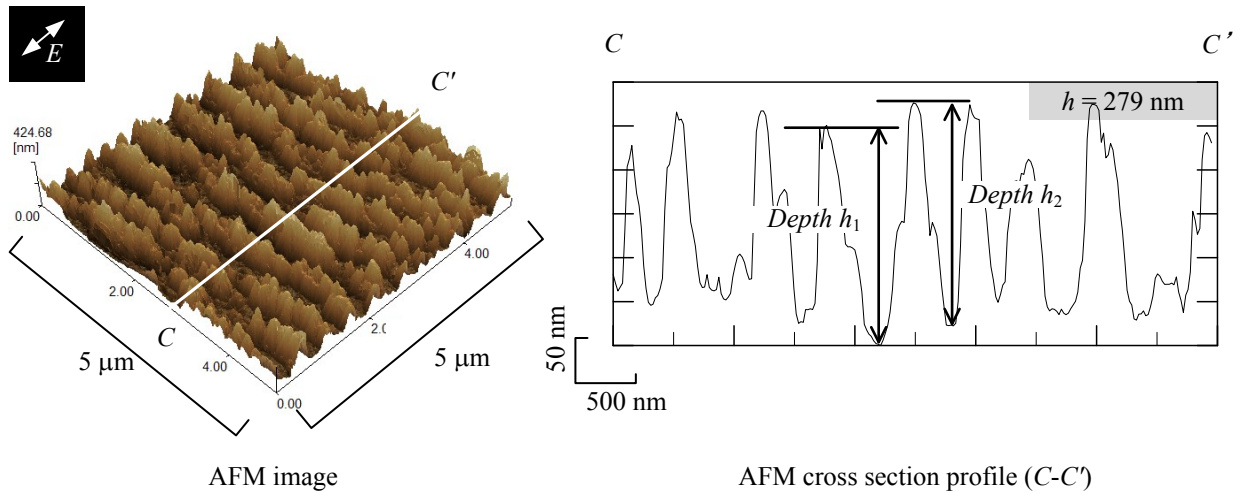


Fig. 2-21 AFM profile of periodic structure.
($N = 10$ pulse, Fig. 2-19(a) Point B)

2.3.2 フルエンスと周期構造形状の関係

DLC 膜に $N = 10$ pulse で、 $F = 0$ (未照射) と、 $0.09 \sim 0.18 \text{ J/cm}^2$ の範囲の 5 条件で照射したときの照射痕中心部の LSM プロファイル、SEM 像および AFM プロファイルを Fig. 2-22 に示す. LSM 断面プロファイルより、 $F = 0.13 \text{ J/cm}^2$ 以下 (Fig. 2-22(a), (b), (c)) では膜の隆起が見られ、ダイヤモンド構造 (sp^3 結合) からガラス状炭素構造 (sp^2 結合) への結合構造の転移による体積膨張が生じたためと考えられる.

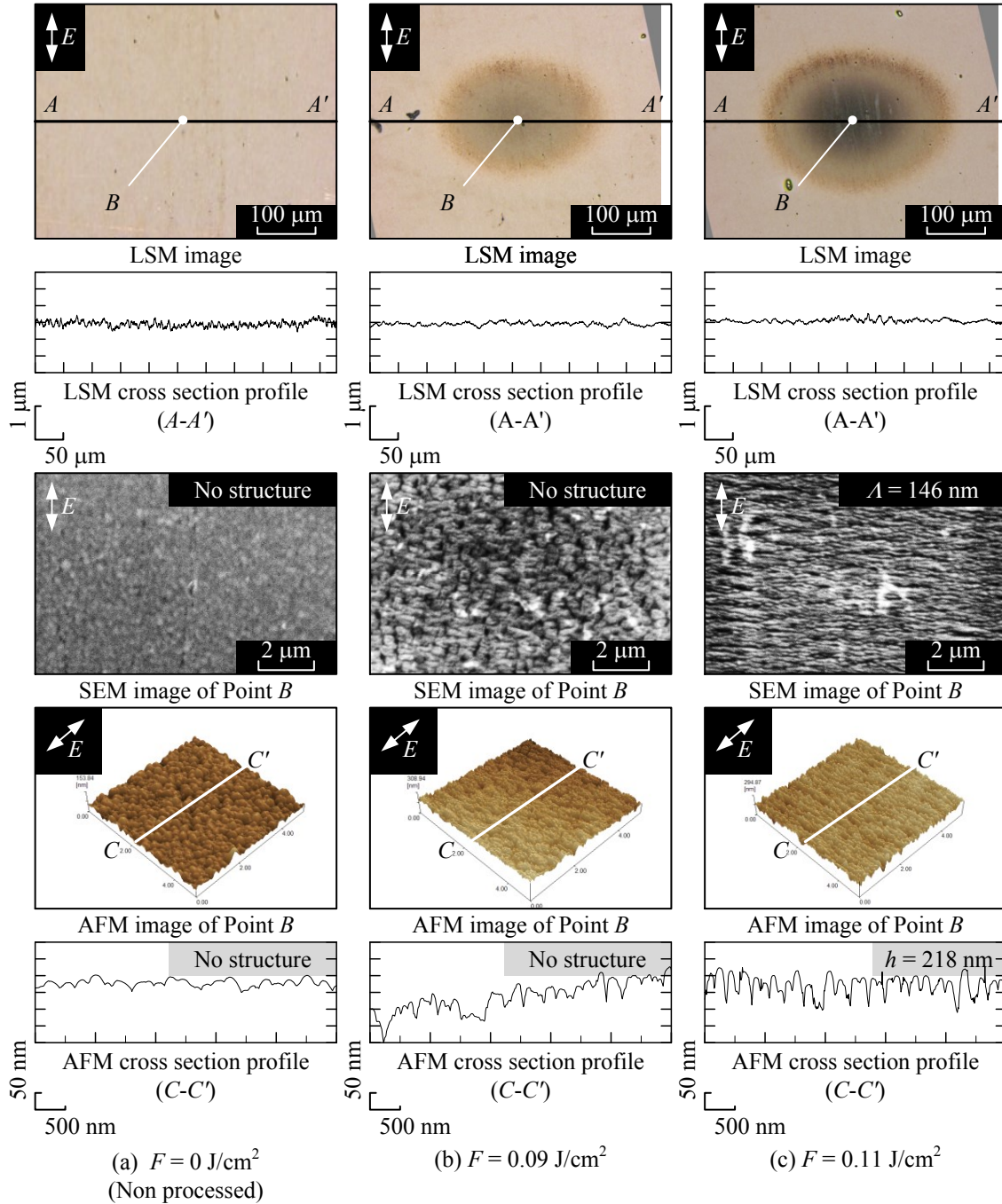


Fig. 2-22 Various profile data (LSM, SEM and AFM) of DLC surface irradiated with $N = 10$ pulse at several fluence.

これに対して、 $F = 0.15 \text{ J/cm}^2$ 以上 (Fig. 2-23(d), (e), (f)) では膜が除去されており、レーザ光による表面の除去 (アブレーション) と考えられる。SEM 像より、 $F = 0.09 \text{ J/cm}^2$ では方向性のない凹凸になっているが、レーザフルエンスが大きくなり $F = 0.11 \text{ J/cm}^2$ 以上になると、方向性を持った構造が明瞭になる。AFM 断面プロファイルより、周期構造の深さ h の実測値は、フルエンス F の増加に伴い深くなり、 $F = 0.15 \text{ J/cm}^2$ を境界として浅くなった。Fig. 2-22 および Fig. 2-23 には、それぞれの照射痕における SEM 像から測定した周期間隔 λ 、AFM 断面プロファイルから測定した周期構造の深さ h を合わせて表示している。

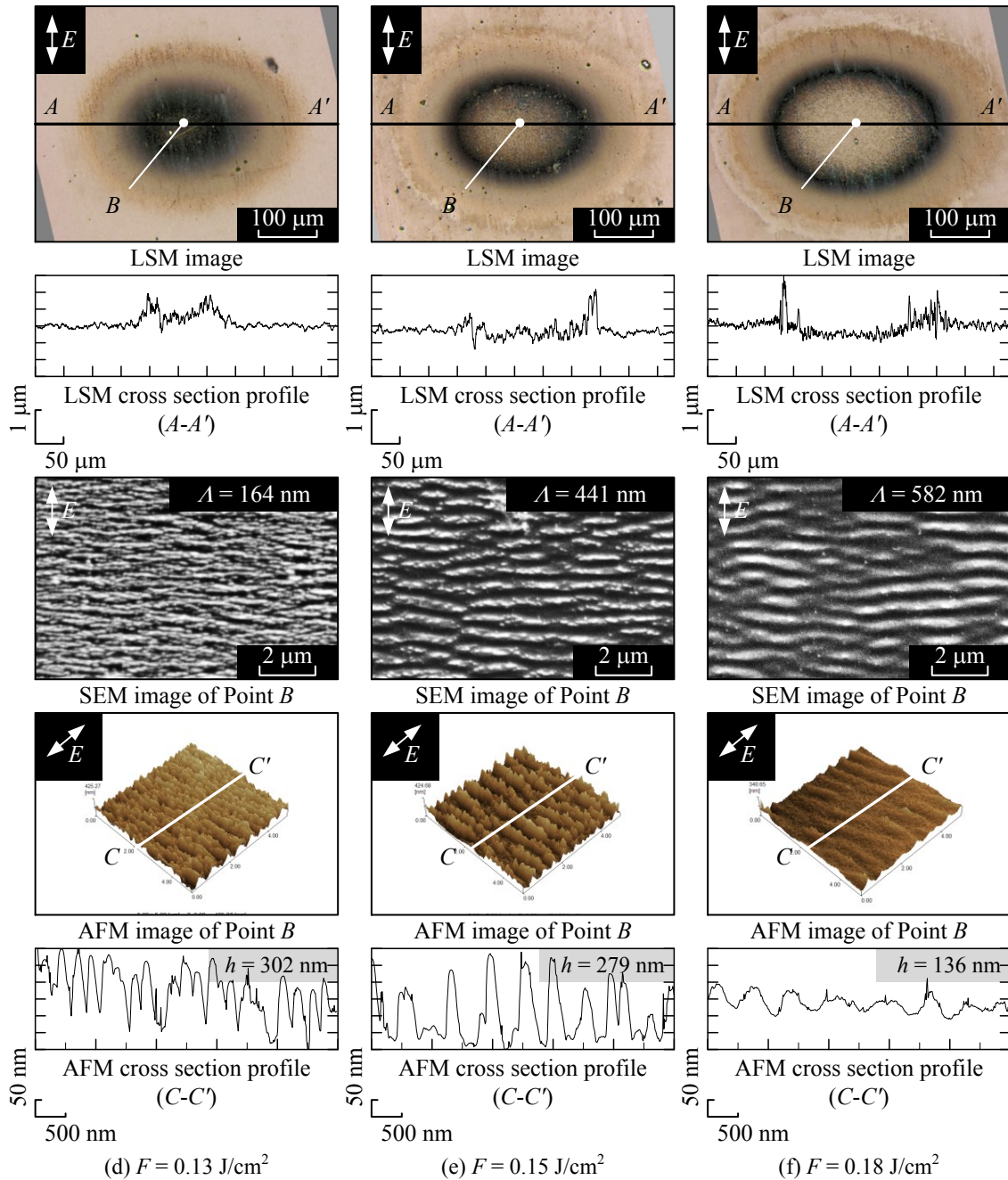


Fig. 2-23 Various profile data (LSM, SEM and AFM) of DLC surface irradiated with $N = 10$ pulse at several fluence.

これらの観察結果をフルエンス F の変化に対して図示すると, Fig. 2-24 のようになる. 図中の各点は 50 個の測定点の平均値であり標準偏差も合せて示す. 周期構造は, $F = 0.11 \text{ J/cm}^2$ より大きいフルエンスで形成される. その周期間隔 Λ は, レーザ波長 $\lambda = 800 \text{ nm}$ 以下であり, フルエンスの増加に伴い徐々に増加し, $F = 0.18 \text{ J/cm}^2$ を境界として微増となりフルエンスに対する依存性がみられた. 図には参考として, フルエンスの増加に伴うアブレーション深さ h_{ab} の変化を示す. アブレーション深さ h_{ab} は, $F = 0.15 \text{ J/cm}^2$ から明瞭となり, フルエンスの増加に伴い深くなり, $F = 0.18 \text{ J/cm}^2$ 近傍を境界としてゆるやかに深くなった.

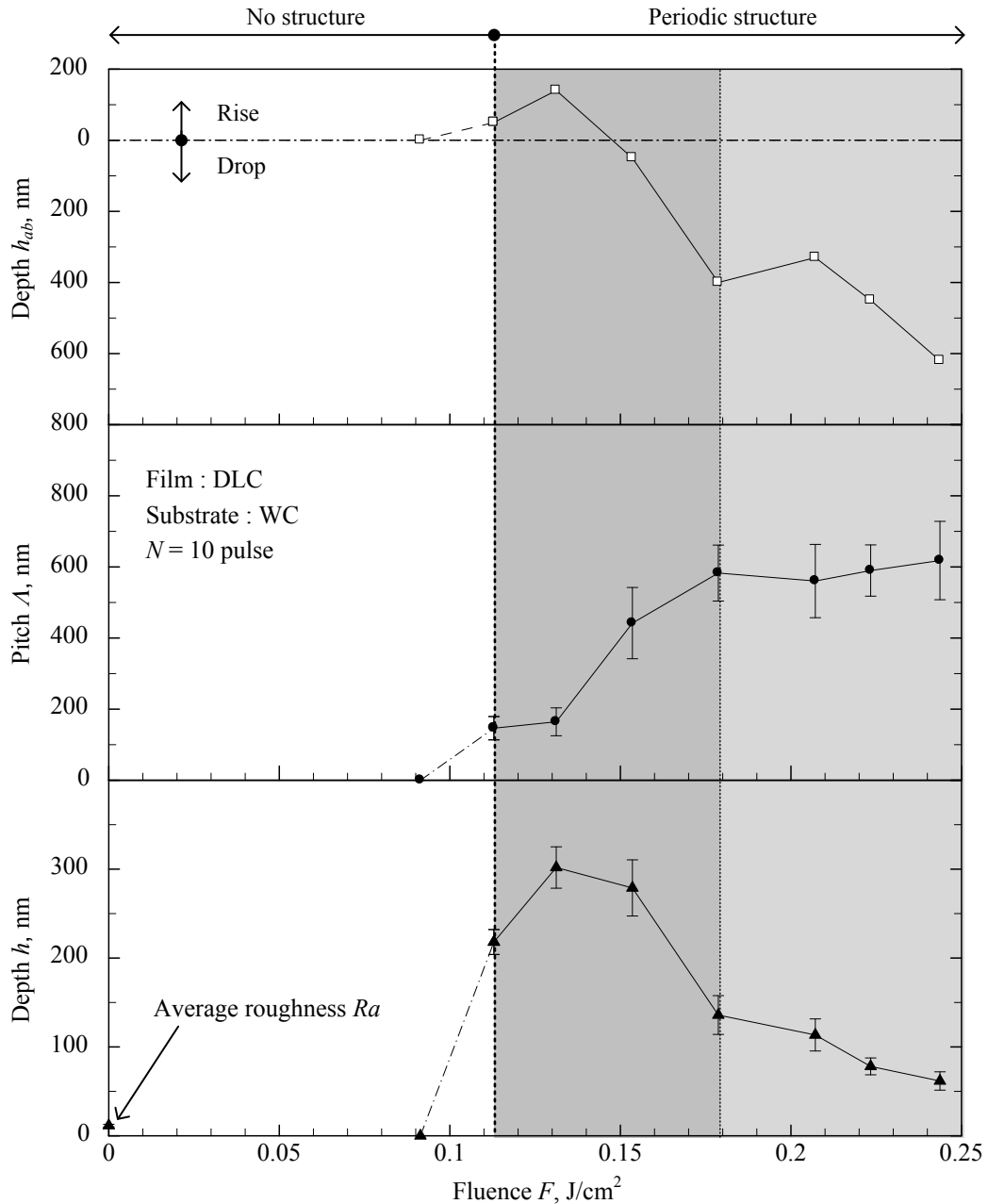


Fig. 2-24 Fluence dependence on depth of ablation h_{ab} , pitch of periodic structure Λ and depth of periodic structure h .

従来の研究では、周期構造は、レーザをアブレーション閾値近傍のフルエンスで照射することにより形成される(Yasumaru, et al., 2003, 2005, 2008)(沢田他, 2003, 2006) (Mizuno, et al., 2006)と報告されており、本研究でもアブレーションが観察されはじめた $F = 0.11 \text{ J/cm}^2$ 近傍を境界として形成されている。

しかし、本研究における周期間隔 Λ はレーザ波長 λ 以下である点が、沢田ら(沢田他, 2003)が報告している Si 及び Cu でみられたレーザ波長オーダーの周期間隔と著しく異なる。また、本研究でみられたフルエンスに対する周期間隔の依存性も確認されていない。沢田らの実験では、本研究よりも高いフルエンスのレーザ照射を行っており、供試材料の Si は DLC よりも自由電子を多く含むためレーザ照射によるアブレーションが起こりやすいことからフルエンスに対する依存性がみられなかったと考えられる。このことから、本研究における DLC 膜への周期構造の形成メカニズムは、レーザ光と表面散乱光の干渉モデル(沢田他, 2003) (Yasumaru, et al., 2003)では説明できない。

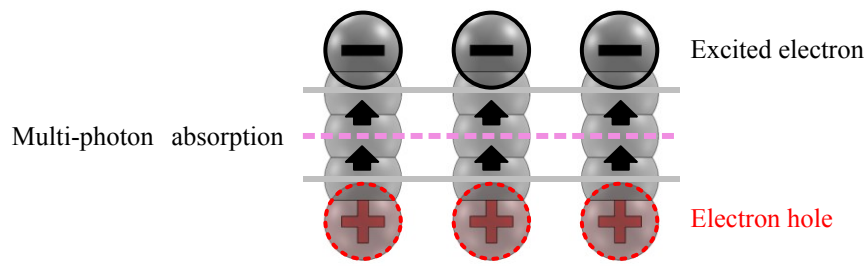
そこで、次章では、周期間隔のフルエンスに対する依存性が顕著に表れた $F = 0.11 \sim 0.18 \text{ J/cm}^2$ の領域に注目し、照射エネルギーと DLC 表面の電子状態から、フルエンス F の増加に伴って周期間隔 Λ が大きくなるようなモデル（レーザ光と電子プラズマ波の相互作用モデル）を仮定し、周期構造の形成メカニズムを考察する。

2.4 周期構造形成メカニズムの考察

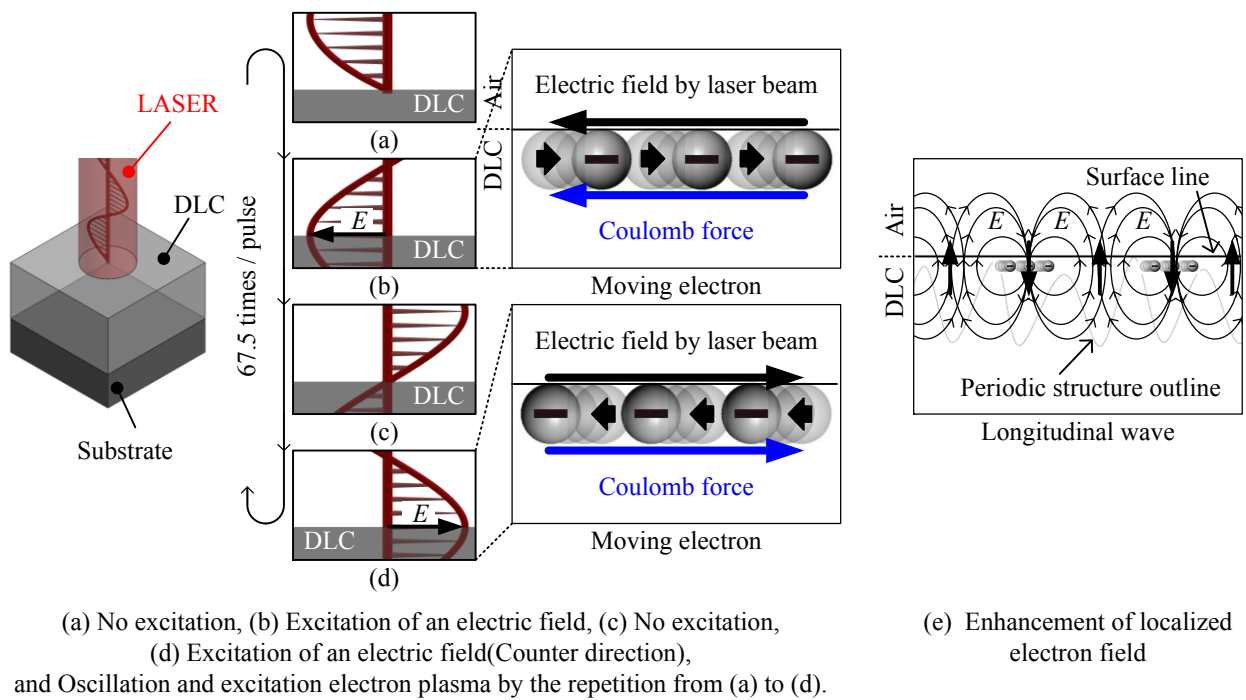
2.4.1 周期構造の形成モデル

尖頭値が非常に大きなフェムト秒レーザ光が照射されると多光子吸収によって電子-正孔対が形成され、電子の密度が増大し、それらはプラズマ振動する。Martsinovsky ら (Martsinovsky, et al., 2008)は、Si にフェムト秒レーザを照射すると、電子密度が $10^{20} \sim 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ 程度に増加し、屈折率が正から負に反転し、電子プラズマ波が伝搬されることを理論的に明らかにしている。DLC 膜にフェムト秒レーザを照射すると、初期の電子密度は電気伝導率が小さいので低いと考えられるが、その照射表面に改質が見られることから、レーザ照射部のエネルギー密度は高くなると考えられる。そのため Si と同様に電子密度が増大し、電子プラズマ波が伝搬されることが推測される。使用したフェムト秒レーザは、波長 $\lambda = 800 \text{ nm}$ 、パルス幅 $t = 180 \text{ fs}$ であることから、1 pulse あたり 67.5 波長分の光波が DLC 膜に到達する。Fig. 2-25 に電子プラズマ波の伝搬とレーザ光との相互作用によって周期構造が形成されるモデルを示す。以下に図中の番号に沿って形成プロセスを示す。

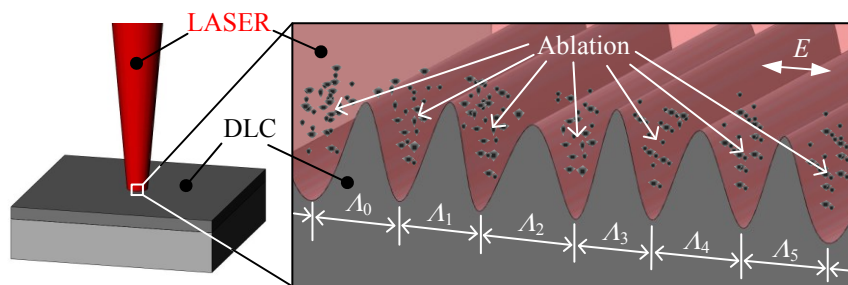
- I. 最初の数波長で、多光子吸収などの過程によって電子が励起され電離し、電子-正孔対が形成される。なお、電子の励起は継続して行われる。
- II. 励起された電子には、クーロン力によって引き戻される方向に電場が働くが、慣性力によって中性な位置では止まらずにプラズマ振動する。このとき、正孔の質量は電子に比べてかなり大きいため、電場によって電子のみが加速されると考えて電子の運動だけを考える。さらにプラズマ振動は、表面では通常、固体内で結合できない電磁波とも結合するため、続くレーザパルスによる電場の影響を受けてレーザ光からエネルギーを受けとる条件を満たす周波数に変調・増幅され、電子の疎密波である縦波として伝搬する。
- III. 縦波（電子プラズマ波）によって局所的に電場が増強され、この電場の増強部とレーザ光が相互作用することによって選択的な除去が起こり、周期的な構造が形成される。さらに電子プラズマ波はレーザ光の電界方向に励振されるので、形成される周期構造は偏光方向に対して依存性を持ち、直線偏光のレーザ光では偏光方向に対して直角方向に長い形状となる。



I. Multi-photon ionization by first few waves in laser pulse.



II. Propagation of electron plasma wave.



III. Formation of nanostructure.

Fig. 2-25 Schematic processing model of periodic structure with electric field by laser beam.

2.4.2 電子プラズマ波の変調間隔と周期間隔の比較

石英ガラスへのフェムト秒レーザ照射における周期構造の形成をレーザ光と電子プラズマ波の干渉によって説明した下間ら(Shimotsuma, et al., 2003)は, 理論的にプラズマ波の変調間隔 Λ_p と電子温度 T_e および電子密度 N_e の関係を表す次式を得ている.

$$\Lambda_p = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{1}{T_e} \left(\frac{m_e \omega^2}{3k_B} - \frac{e^2 N_e}{3\varepsilon_0 k_B} \right)} - k_{ph}^2} \quad (2-5)$$

$$k_{ph} = \frac{\omega \cdot n}{c}$$

Λ_p : プラズマ波の変調間隔, T_e : 電子温度, m_e : 電子質量, ω : 角周波数,
 k_B : ボルツマン定数, e : 電荷, N_e : 電子密度, ε_0 : 物質の静的な背景誘電率,
 k_{ph} : 波動ベクトル, n : 屈折率, c : 光速

また下間らは, 式 (2-5) から求めたプラズマ波の変調間隔 Λ_p と実験で得られた構造の周期間隔が一致することを示している.

本論文では, DLC 膜についての変調間隔 Λ_p を同様の考え方に基いて求めてみる. DLC 膜の物性値 (屈折率 n) は成膜法や成膜条件によって異なると考えられるが, 本研究で用いた DLC 膜について物性値を測定することは容易でない. そこで, 便覧(斉藤, 2006)に示されている一般的な DLC 膜の特性値 (Table 2-2) を用いて, 式 (2-5) から電子温度 T_e と変調間隔 Λ_p の関係を求めた. なお, 電子密度 N_e は, プラズマ振動数 $\omega_p = (N_e e^2 / \varepsilon_0 m_e)^{1/2}$ が ω と等しくなる臨界電子密度 $N_e = \omega^2 \varepsilon_0 m_e / e^2$ (Shimotsuma, et al., 2003) とした. 式 (2-5) から求められる理論曲線を Fig. 2-26 に示す. 変調間隔 Λ_p は $T_e = 0$ K から急増し, それ以降 T_e の増加に伴ってゆるやかに増加するが, $T_e = 0.8 \times 10^7$ K 付近から再び急増する.

Table 2-2 Optical properties for theoretical curve.

Electron mass	m_e	9.109×10^{-31} kg
Angular frequency	ω	2.36×10^{15} /s
Boltzmann constant	k_B	1.38×10^{-23} J/K
Electron charge	e	1.60×10^{-19} C
Electron density	N_e	1.7×10^{21} /cm ³
Vacuum permittivity	ε_0	8.85×10^{-12} F/m
Refractive index	n	1.92
Velocity of light	c	3.00×10^8 m/s

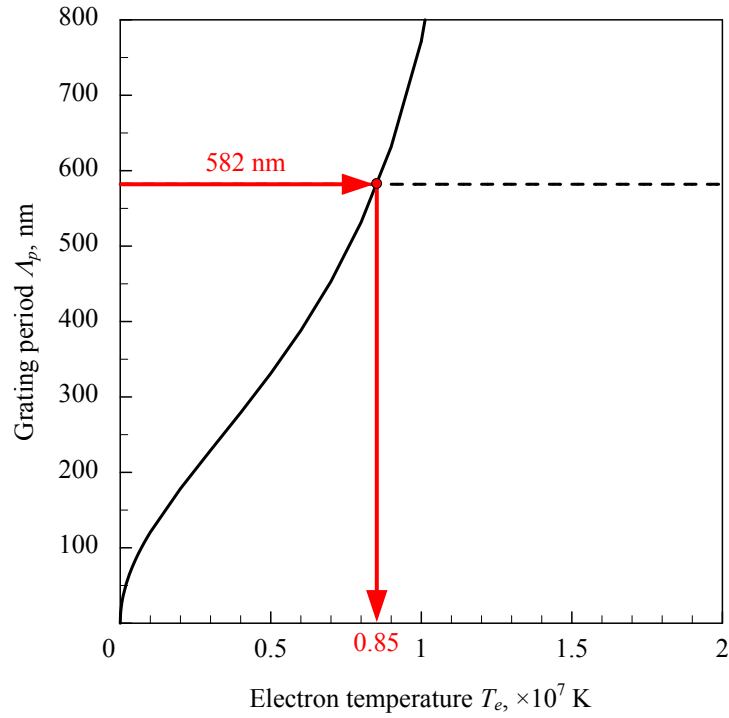


Fig. 2-26 Theoretical dependence of self-organized grating period on electron temperature for $N_e = 1.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

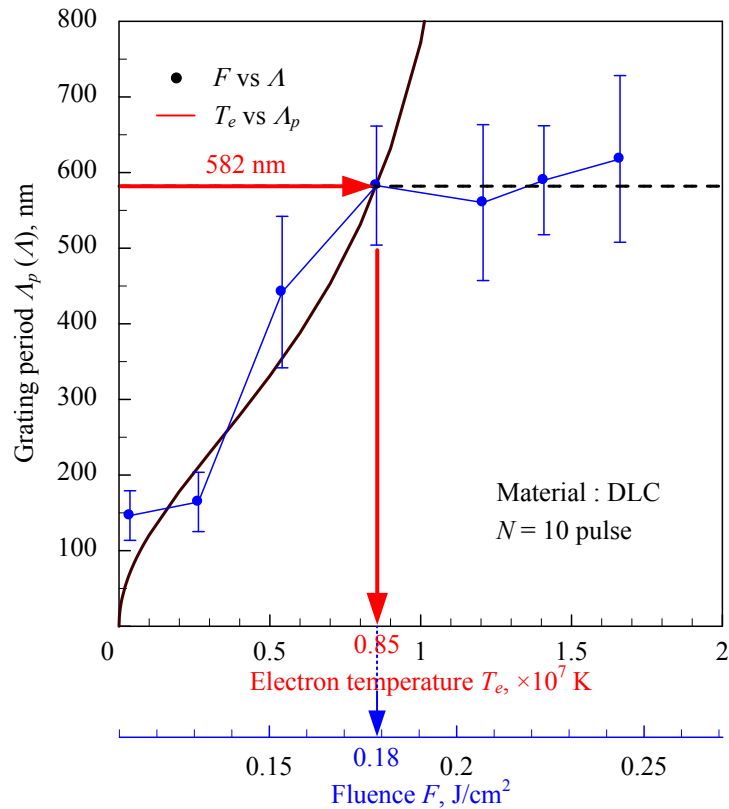


Fig. 2-27 Comparison between experimental data and theoretical curves. Theoretical curve are corresponded to periodic structure formed by $F = 0.18 \text{ J/cm}^2$ (blue line) approximates experimental data. It suggested that the formation of nanostructure is caused by interaction between laser beam and electron plasma wave.

レーザ照射による DLC 膜の周期構造の形成メカニズムとして、電子プラズマ波の伝搬とレーザ光との相互作用による形成メカニズムを仮定して、周期間隔 Λ は変調間隔 Λ_p により一義的に決まり、フルエンス F と電子温度 T_e に相関があると考ええる。ここで、変調間隔 Λ_p は電子温度 T_e の関数であり、一方、周期間隔 Λ はフルエンス F との関係が実験的に明らかになっているだけである。周期構造が形成される最小のフルエンス (Fig. 2-24 から $F = 0.11 \text{ J/cm}^2$) に対応する電子温度 T_e は、DLC 膜がプラズマ化をはじめる電子温度と考えられるが、測定することは容易でないため一般的な金属がプラズマ化する温度 (約 1000 K) (東辻, 2010) と考える。しかし、この推定値は理論曲線 (Fig. 2-26) の電子温度のオーダ (10^7 K) と比較して非常に小さいので便宜的に $T_e \approx 0 \text{ K}$ とする。この値に対応するフルエンスは $F = 0.11 \text{ J/cm}^2$ である。また、Fig. 2-24 において周期構造が形成される最大のフルエンス ($F = 0.18 \text{ J/cm}^2$) では、周期間隔 $\Lambda = 582 \text{ nm}$ であった。この周期間隔は変調間隔 Λ_p と一義的な関係であるとの仮定から Fig. 2-26 の中に矢印で示すように、変調間隔 $\Lambda_p = 582 \text{ nm}$ における電子温度は $T_e = 0.85 \times 10^7 \text{ K}$ となる。この値に対応する、フルエンスは $F = 0.18 \text{ J/cm}^2$ である。

このようにして得られる電子温度 T_e とフルエンス F の関係を用いて Fig. 2-26 の横軸にフルエンスの軸を重ねて図示すると Fig. 2-27 が得られる。さらに Fig. 2-27 に Fig. 2-24 に示した周期間隔の実験値 Λ を重ねてプロットすると、変調間隔 Λ_p の理論曲線と周期間隔 Λ の変化にはよい類似性がみられる。しかし、フルエンス $F = 0.21 \text{ J/cm}^2$ 以上では周期間隔 Λ は理論曲線から大幅に外れ、フルエンス依存性がみられないことから、これらの領域では周期構造の形成メカニズムが異なると考えるほうが妥当である。

以上の考察から、フルエンス $F = 0.18 \text{ J/cm}^2$ 以下の領域では前項で提示したレーザ光と電子プラズマ波の相互作用によって周期構造が形成されることが考えられ、フルエンスの増加に伴い周期間隔が大きくなることが明らかになったのに対し、 $F = 0.18 \text{ J/cm}^2$ 以上では、坂部ら (Sakabe, et al., 2009) が報告しているようにレーザ光とレーザプラズマ波との相互作用が支配的なメカニズムであることが示唆される。

実験結果と考察から、このような形成メカニズムは、より微細な周期間隔の周期構造を形成できることを示唆している。

2.5 結言

フェムト秒レーザの照射によって DLC 膜表面に形成される周期構造の性質と形成メカニズムの解明を目的として実験および理論的な解析を行い、以下の結論を得た。

- (1) 照射痕の観察から、周期構造はアブレーション閾値近傍の $F = 0.11 \text{ J/cm}^2$ より大きいフルエンスで形成されそのときの周期間隔 Λ は $F = 0.11 \sim 0.18 \text{ J/cm}^2$ の範囲でレーザ波長 $\lambda = 800 \text{ nm}$ 以下である $\Lambda = 146 \sim 582 \text{ nm}$ となることがわかった。
- (2) フルエンスが $F = 0.18 \text{ J/cm}^2$ よりも大きくなるとアブレーションが顕著となり、周期間隔 および深さ h は一定となった。
- (3) 電子温度 T_e とプラズマ波の変調間隔 Λ_p の理論的な関係と、実験から得られたフルエンス F と周期間隔 Λ を対応させることにより、DLC 膜の周期構造の形成メカニズムが電子プラズマ波とレーザ光の相互作用のメカニズムによると考えられることを示した。またフルエンスによって形成メカニズムが異なることが示唆された。
- (4) 本章で示した周期構造の形成メカニズムは、アブレーションが少なく、より微細な周期間隔の構造を形成できることを示唆している。

参考文献

- Blatter, A., Maillat, M., Pimenov, SM., Shafeev, GA., Simakin, AV. and Loubnin, EN., Lubricated sliding performance of laser-patterned sapphire, *Wear*, 232(1999), pp.226-230.
- Guosheng, Z., Fauchet, P. M. and Siegman, A. E., Growth of spontaneous periodic surface structures on solids during laser illumination, *Physical Review*, B26, No.10 (1982), pp.5366-5381.
- Kawasegi, N., Sugimori, H., Morimoto, H., Morita, N. and Hori, I., Development of cutting tools with microscale and nanoscale textures to improve frictional behavior, *Precision Engineering*, Vol.33(2009), pp.248-254.
- Martsinovsky, G. A., Shandybina, G. D. and Smirnov, D. S., The role of plasmon-polaritons and waveguide modes in surface modification of semiconductors by ultrashort laser pulses, *Proceedings of Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers*, Vol.6985, 698502(2008), pp.1-9.
- Miyaji, G. and Miyazaki, K., Nanoscale ablation on patterned diamondlike carbon film with femtosecond laser pulses, *Applied Physics Letters*, Vol.91, 123102(2007), pp.1-3.
- Mizuno, A., Honda, T., Kiuchi, J., Iwai, Y., Yasumaru, N. and Miyazaki, K., Friction Properties of the DLC Film with Periodic Structures in Nano-scale, *Tribology Online*, Vol.1, No.2 (2006), pp.44-48.
- Sakabe, S., Hashida, M., Tokita, S., Namba, S. and Okamuro, K., Mechanism for self-formation of periodic grating structures on a metal surface by a femtosecond laser pulse, *Physical Review*, B79, 033409(2009), pp. 1-4.
- 斉藤秀俊, DLC 膜ハンドブック, 株式会社エヌ・ティー・エス, (2006), pp.259-261.
- 沢田博司, 川原公介, 二宮孝文, 黒澤宏, 横谷篤至, フェムト秒レーザによる微細周期構造の形成, *精密工学会誌*, Vol. 69, No.4 (2003), pp.554-558.
- 沢田博司, 川原公介, 二宮孝文, 森淳暢, 黒田忠彦, レーザ誘起表面周期構造による DLC 膜の密着性向上, *トライボロジスト*, Vol.51, No.2(2006), pp.180-186.
- 沢田博司, 川原公介, 二宮孝文, 森淳暢, 黒澤宏, フェムト秒レーザによる微細周期構造のしゅう動特性に及ぼす影響, *精密工学会誌*, Vol.70, No.1(2004), pp.133-137.
- Shimotsuma, Y., Kazansky P. G., Qiu, J. and Hirao, K., Self-Organized Nanogratings in Glass Irradiated by Ultrashort Light Pulses, *Physical Review Letters*, Vol.91, No.24, 247405 (2003), pp.1-4.
- 東辻浩夫, プラズマ物理学, 朝倉書店, (2010), pp.10-11.
- Volkov, S. N. and Kaplan, A. E., Evanescent field at nanocorrugated dielectric surface, *Applied Physics Letters*, Vol.94, 041104(2009), pp.1-3.
- Yasumaru, N., Miyazaki, K. and Kiuchi, J., Control of tribological properties of diamond-like carbon films with femtosecond-laser-induced nanostructuring, *Applied Surface Science*, 254(2008), pp.2364-2368.
- Yasumaru, N., Miyazaki, K. and Kiuchi, J., Femtosecond-laser-induced nanostructure formed on hard thin films of TiN and DLC, *Applied Physics*, A76(2003), pp.983-985.
- Yasumaru, N., Miyazaki, K. and Kiuchi, J., Fluence dependence of femtosecond-laser-induced nanostructure formed on TiN and CrN, *Applied Physics*, A81(2005), pp.933-937.

第3章 各種 DLC 膜へのテクスチャの形成

3.1 緒言

第2章でDLC膜にフェムト秒レーザをアブレーション閾値近傍の $F = 0.11 \text{ J/cm}^2$ より大きいフルエンスで照射することで、周期間隔 $\Lambda = 146 \sim 582 \text{ nm}$ の周期構造を形成できることがわかった。

DLC膜は、グラファイト構造の sp^2 とダイヤモンド構造の sp^3 から構成されているアモルファス構造をもつといわれており、ラマン分光により両ピーク（ sp^2 結合： 1560 cm^{-1} ， sp^3 結合： 1332 cm^{-1} ）が検出されると報告されている(中尾，2009)。Fig. 3-1 に代表例として、第2章で使用したDLC膜を顕微ラマン分光装置（㈱堀場製作所製：LabRAM HR-800）を用いて測定した結果を示す。Fig. 3-2 に装置の写真および仕様を示す。波形のピークは、 1560 cm^{-1} 付近（G-peak）と 1332 cm^{-1} 付近（D-peak）に観察された。これらの強度比（ID/IG 値）や積分強度比（IID/IIG 値）の変化からグラファイトの結晶子サイズや、 sp^2/sp^3 組成比に関する情報が得られ(Ferrari, et al., 1999) (竹田，2009)，ID/IG 値の増加に伴い sp^2 結合の割合が大きく硬度が低下するといわれている。またDLC膜表面にフェムト秒レーザを照射することにより sp^2 結合が増加，結晶子サイズは減少しIDの割合が増加することが報告されている(安丸，2005)。

DLC膜の成膜に炭化水素ガスを用いると、膜中に水素が約30～40 at%含まれるといわれている。膜中の水素量は、成膜条件に依存して15 at%から45 at%まで変化し、水素量の増加に伴い硬度が下がると報告されている(斉藤，2006)。

これらのように、DLC膜は sp^3 ， sp^2 結合の割合および水素含有率で様々な組成や構造が存在するため、レーザ照射により形成される周期構造の形状は異なると考えられる。したがって、形状の制御にはDLCの膜種と形成形状の関係の解明が必要である。

本章では、成膜方法や水素含有率などが異なる6種類のDLC膜にフェムト秒レーザを照射して、各DLC膜に形成される周期構造の形状と材料特性の関係を明らかにする。

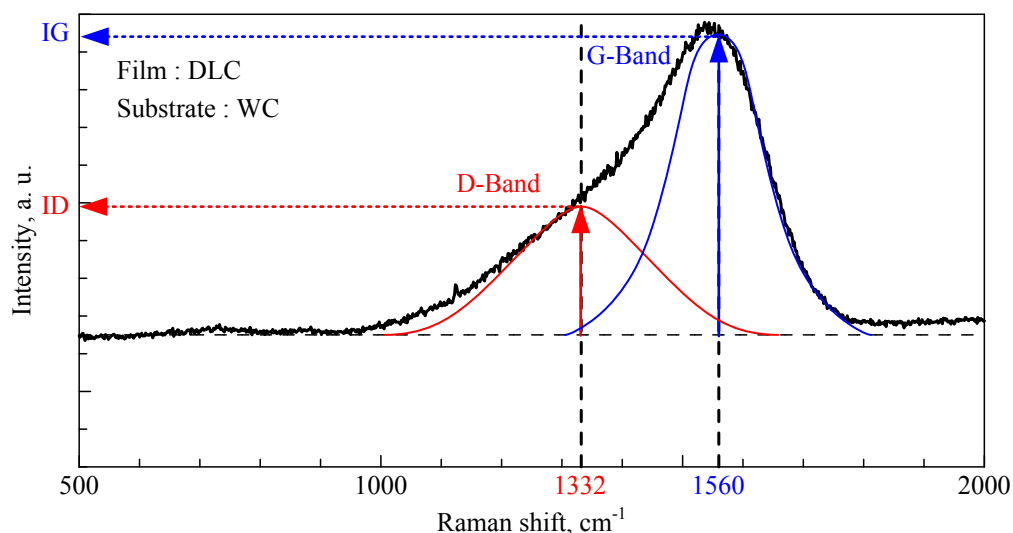


Fig. 3-1 Raman spectrum of the DLC film.



Specification of LabRAM HR-800	
Measurement wavelength	400 ~ 1050 nm
Focal length	800 mm
Wavelength of light source	244, 266, 325, 442, 457, 473, 488, 514, 532, 633, 785, 830, 1064 nm

Fig. 3-2 Photograph of Raman Microscope (LabRAM HR-800).

3.2 供試材料および実験方法

3.2.1 供試材料

試験片には、SUS304 の基材に非平衡マグネトロンスパッタリング法（UBMS 法）および化学気相成長法（CVD 法）の一つであるプラズマ CVD 法（PCVD 法）を用いて DLC 膜を被膜したものをを用いた。

Table 3-1 に供試 DLC 膜の特性を示す(神田他, 2010). DLC は, No. 1 は(株)オンワード技研, No. 2, 4 は(株)神戸製鋼所, No. 3, 5 は JFE 精密(株), No. 6 は松山技研(株)による成膜である. No. 3, 5, 6 は, 中間層に Cr が用いられている. 膜の厚さはカロテスト (Fig. 2-3) により測定し, 膜厚 $s = 0.6 \sim 1.8 \mu\text{m}$ と算出された. 水素含有率は弾性反跳粒子検出法 (Fig. 2-8) により評価し, 原子濃度約 14.5~23.3 % と求められた. 硬さは超微小押込み硬さ試験 (Fig. 2-9) により測定し, ナノインデンテーション硬さは 24~36.3 GPa と求められた. 表面粗さは原子間力顕微鏡 (Fig. 2-18) により測定し, 表面粗さ $S_a = 13 \sim 34 \text{ nm}$ と算出された. Fig. 3-3 に試験片 (Table 3-1 中 No.1~6) の写真を示す. 外観色は, 光沢のある黒色である.

Table 3-1 Properties of DLC films.

	Coating method	Interlayer	Film thickness, μm	Hydrogen content, at %	Hardness, GPa	Surface roughness, nm
1	PCVD	-	1.0	14.5	26.9	13
2	UBMS	-	0.8	14.7	36.3	33
3	UBMS	Cr	1.8	16.7	34.3	14
4	UBMS	-	0.8	20.1	35.1	13
5	UBMS	Cr	0.6	22.2	24.0	26
6	UBMS	Cr	0.8	23.3	24.6	34

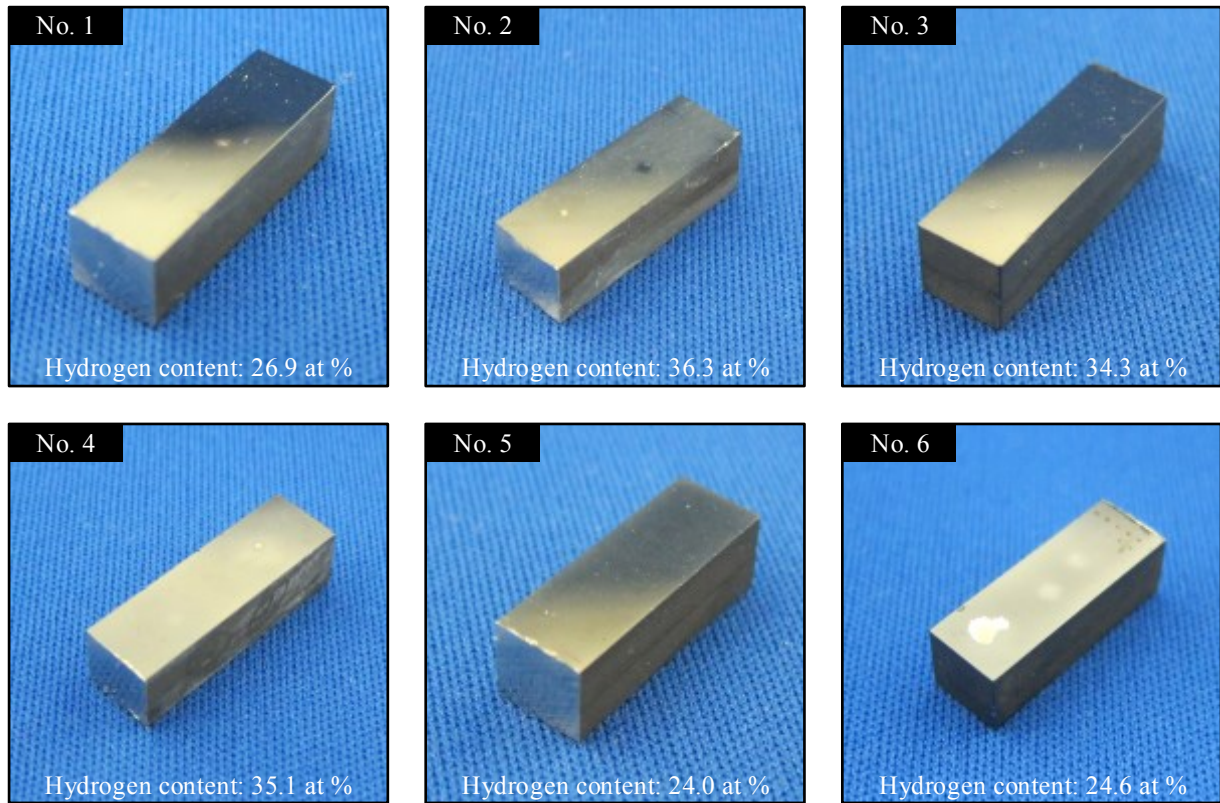


Fig. 3-3 Photograph of test specimen (DLC coated).

3.2.2 実験装置および方法

本実験では、第2章で示したフェムト秒レーザー (Fig. 2-11) および光学系 (Fig. 2-12) を用いた。レーザーの発振はパルスで、中心波長 λ は 800 nm、パルス幅 t は 180 fs、繰返し周波数 f_r は 1 kHz である。偏光は電場 E の振動方向が一定の直線偏光である。

実験はフルエンス F を変化させたフェムト秒レーザーを (Table 3-1 中 No.1~6) の同一箇所に対して重ね合わせパルス数 N で照射し、照射痕をレーザー顕微鏡 (Fig. 2-16)、走査型電子顕微鏡 (Fig. 2-17) および原子間力顕微鏡 (Fig. 2-18) を用いて観察した。

フルエンス F および重ね合わせパルス数 N は、第2章で得られた結果より DLC 膜の除去が本章で用いた試験片の膜厚 $s = 0.6 \sim 1.8 \mu\text{m}$ 以下と考えられる $F = 0.12 \sim 0.20 \text{ J/cm}^2$ および $N = 10 \text{ pulse}$ とした。

3.3 実験結果

3.3.1 フルエンスと周期構造形状の関係

DLC 膜 No.1～6 にフェムト秒レーザを $N = 10$ pulse で、 $F = 0.12 \sim 0.20 \text{ J/cm}^2$ の範囲の 3 条件で照射したときの照射痕中心部の LSM プロファイルおよび SEM 像を Fig. 3-4～Fig. 3-9 に示す。LSM 断面プロファイルより、全ての試験片において $F = 0.12 \text{ J/cm}^2$ では膜の隆起が見られ、 $F = 0.16 \text{ J/cm}^2$ 以上では膜の除去がみられた。膜の除去は、 $F = 0.12 \sim 0.20 \text{ J/cm}^2$ の範囲において膜厚 $s = 0.6 \sim 1.8 \mu\text{m}$ に達していないことがわかる。SEM 像より、No.1, 5 では $F = 0.12 \text{ J/cm}^2$ において明瞭な凹凸と不明瞭な凹凸がみられるが、レーザフルエンスが大きくなり $F = 0.16 \text{ J/cm}^2$ 以上になると、周期構造が全領域で明瞭に形成される。その他の試験片では $F = 0.12 \sim 0.20 \text{ J/cm}^2$ において周期構造が全領域で観察され、レーザフルエンスの増加に伴い周期間隔が徐々に広がる。

図には、それぞれの照射痕における SEM 像から測定した周期間隔 Λ を合わせて表示する。

これらの観察結果をフルエンス F の変化に対して図示すると、Fig. 3-10 のようになる。図中の周期間隔 Λ 各点は 50 個の測定点の平均値であり標準偏差も合せて示す。周期構造は、全ての試験片において $F = 0.12 \text{ J/cm}^2$ より大きいフルエンスで形成された。その周期間隔 Λ は、レーザ波長 $\lambda = 800 \text{ nm}$ 以下であり、フルエンスの増加に伴い徐々に増加し、No.1, 4, 6 は $F = 0.16 \text{ J/cm}^2$ を境界として、No. 2, 3, 5 は $F = 0.20 \text{ J/cm}^2$ を境界として微増となりフルエンスに対する依存性がみられた。No.1, 4, 6 と No. 2, 3, 5 は、フルエンスに対する周期間隔の依存性が顕著な範囲が異なることから、No.1, 4, 6 (No. 2, 3, 5) の間には光学的な特性に共通点があると考えられる。No.1, 4, 6 および No. 2, 3, 5 をグループとして考察する。

第3章 各種 DLC 膜へのテクスチャの形成

No.	Coating method	Interlayer	Film thickness, μm	Hydrogen content, at %	Hardness, GPa	Surface roughness, nm
1	PCVD	-	1.0	14.5	26.9	13

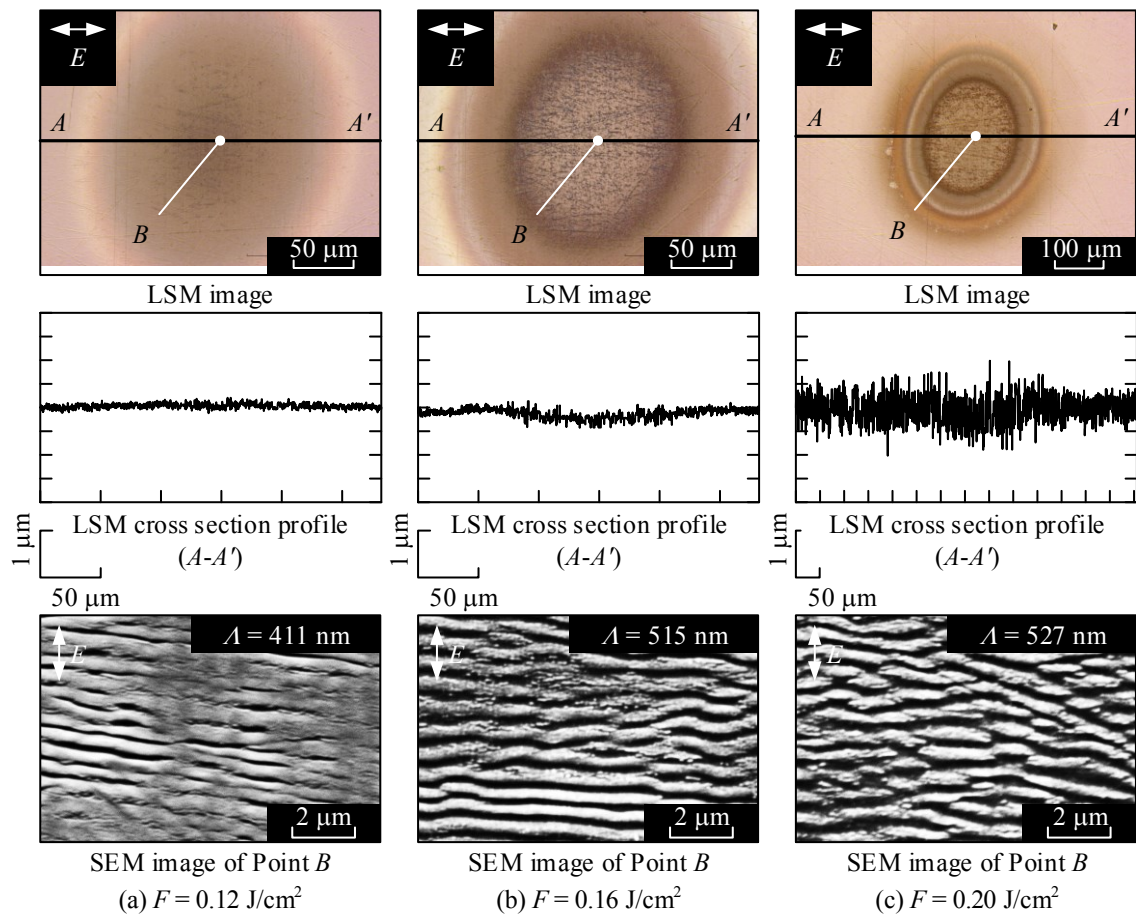


Fig. 3-4 Various profile data (LSM and SEM) of DLC surface irradiated.
(No.1, $N = 10$ pulse at several fluence.)

第3章 各種 DLC 膜へのテクスチャの形成

No.	Coating method	Interlayer	Film thickness, μm	Hydrogen content, at %	Hardness, GPa	Surface roughness, nm
2	UBMS	-	0.8	14.7	36.3	33

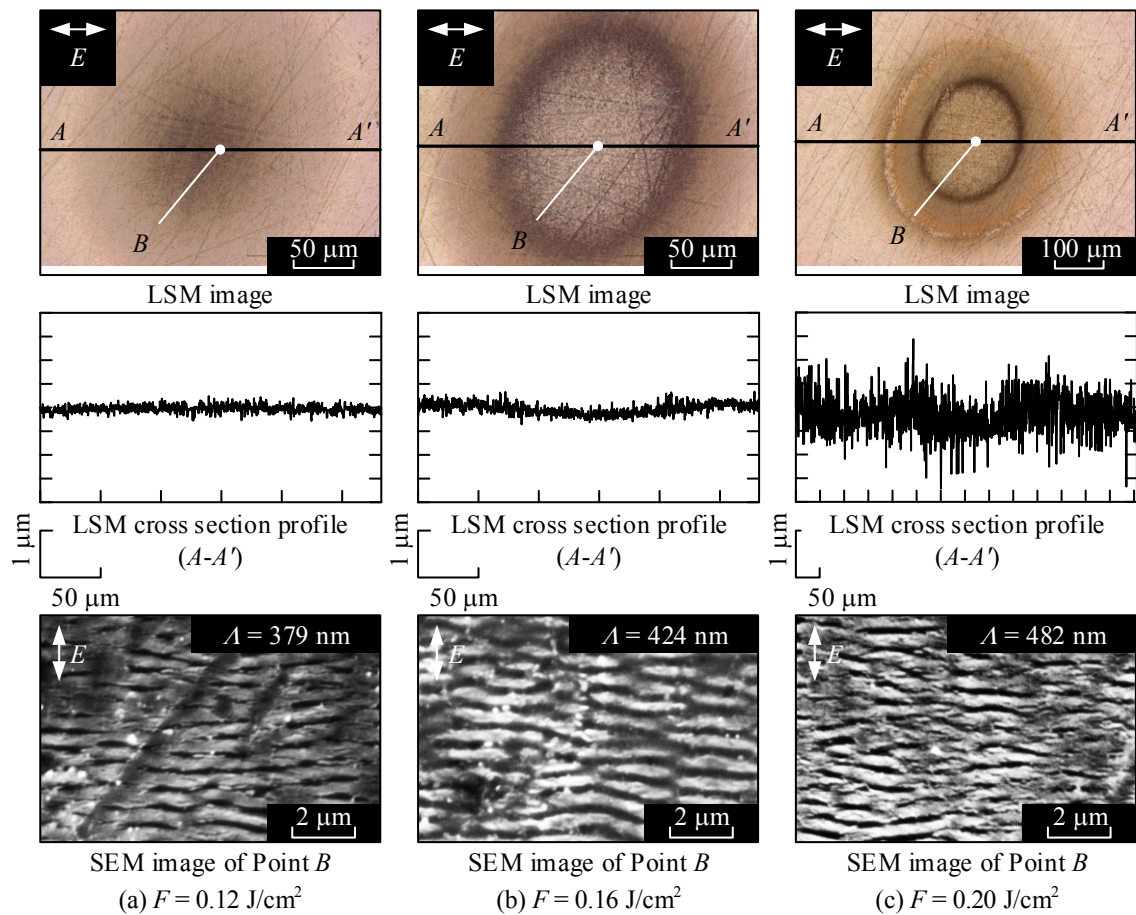


Fig. 3-5 Various profile data (LSM and SEM) of DLC surface irradiated.
(No.2, $N = 10$ pulse at several fluence.)

第3章 各種 DLC 膜へのテクスチャの形成

No.	Coating method	Interlayer	Film thickness, μm	Hydrogen content, at %	Hardness, GPa	Surface roughness, nm
3	UBMS	Cr	1.8	16.7	34.3	14

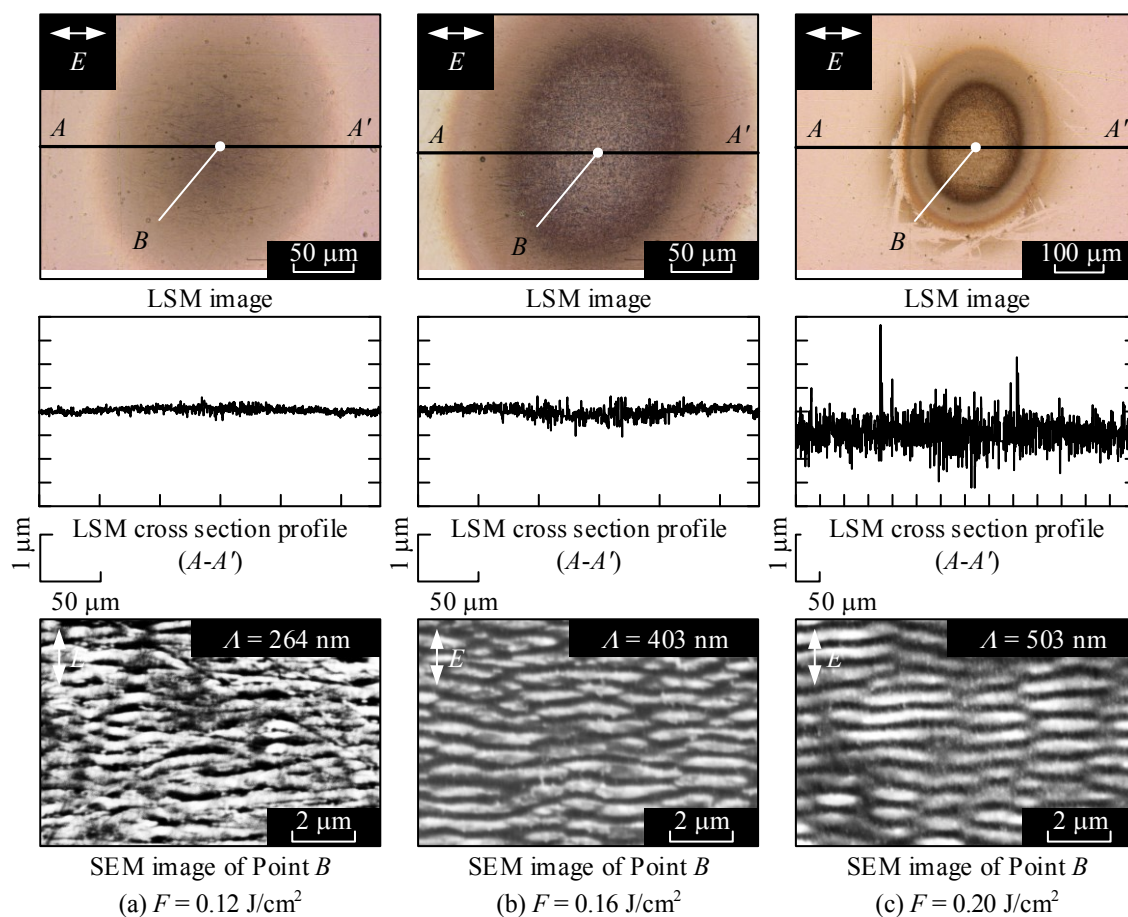


Fig. 3-6 Various profile data (LSM and SEM) of DLC surface irradiated.
(No.3, $N=10$ pulse at several fluence.)

第3章 各種 DLC 膜へのテクスチャの形成

No.	Coating method	Interlayer	Film thickness, μm	Hydrogen content, at %	Hardness, GPa	Surface roughness, nm
4	UBMS	-	0.8	20.1	35.1	13

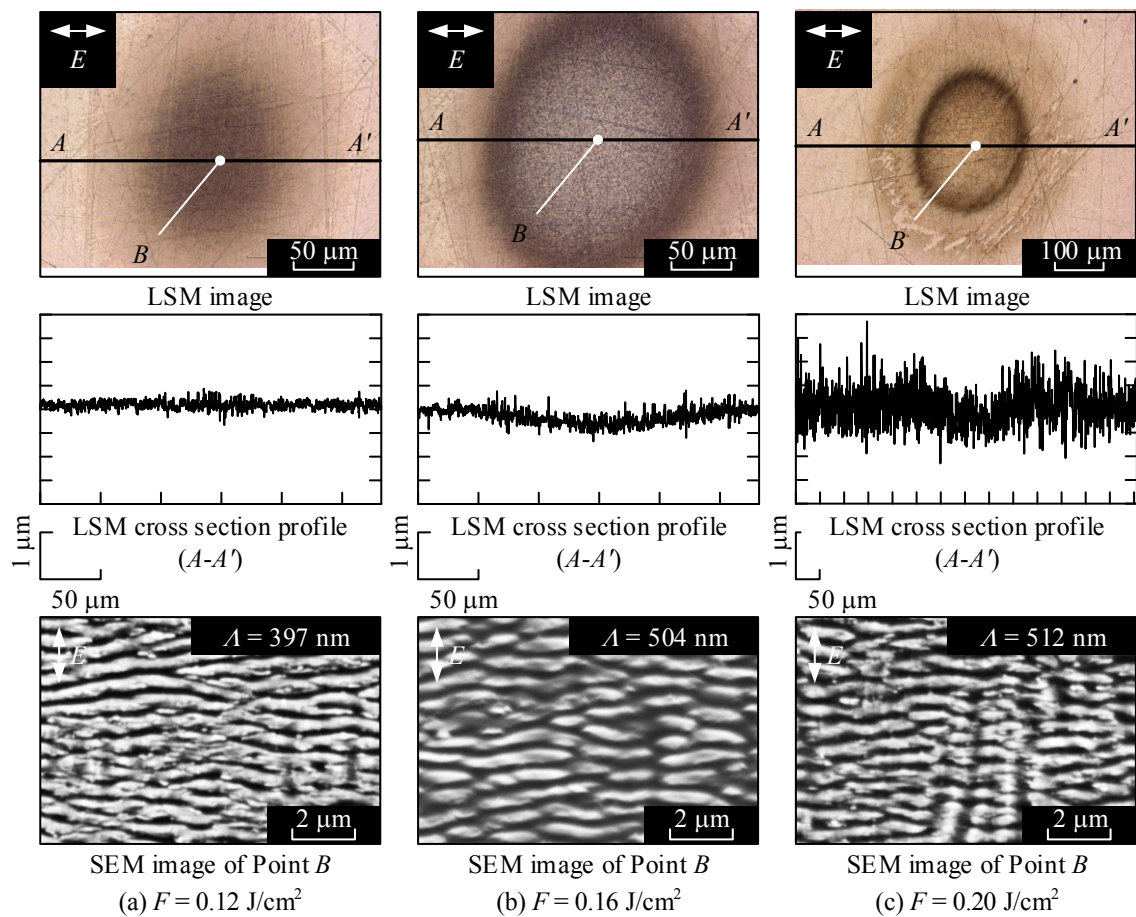


Fig. 3-7 Various profile data (LSM and SEM) of DLC surface irradiated.
(No.4, $N = 10$ pulse at several fluence.)

第3章 各種 DLC 膜へのテクスチャの形成

No.	Coating method	Interlayer	Film thickness, μm	Hydrogen content, at %	Hardness, GPa	Surface roughness, nm
5	UBMS	Cr	0.6	22.2	24.0	26

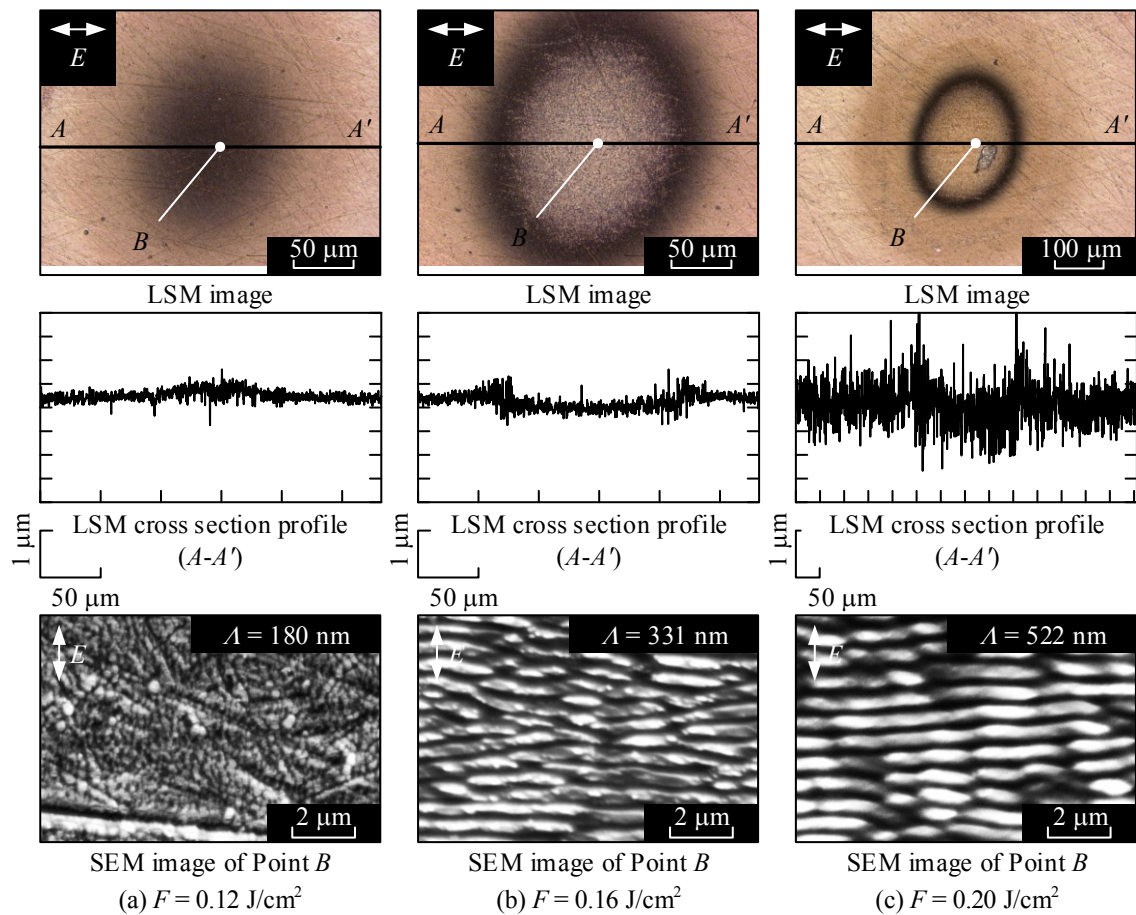


Fig. 3-8 Various profile data (LSM and SEM) of DLC surface irradiated.
(No.5, $N=10$ pulse at several fluence.)

No.	Coating method	Interlayer	Film thickness, μm	Hydrogen content, at %	Hardness, GPa	Surface roughness, nm
6	UBMS	Cr	0.8	23.3	24.6	34

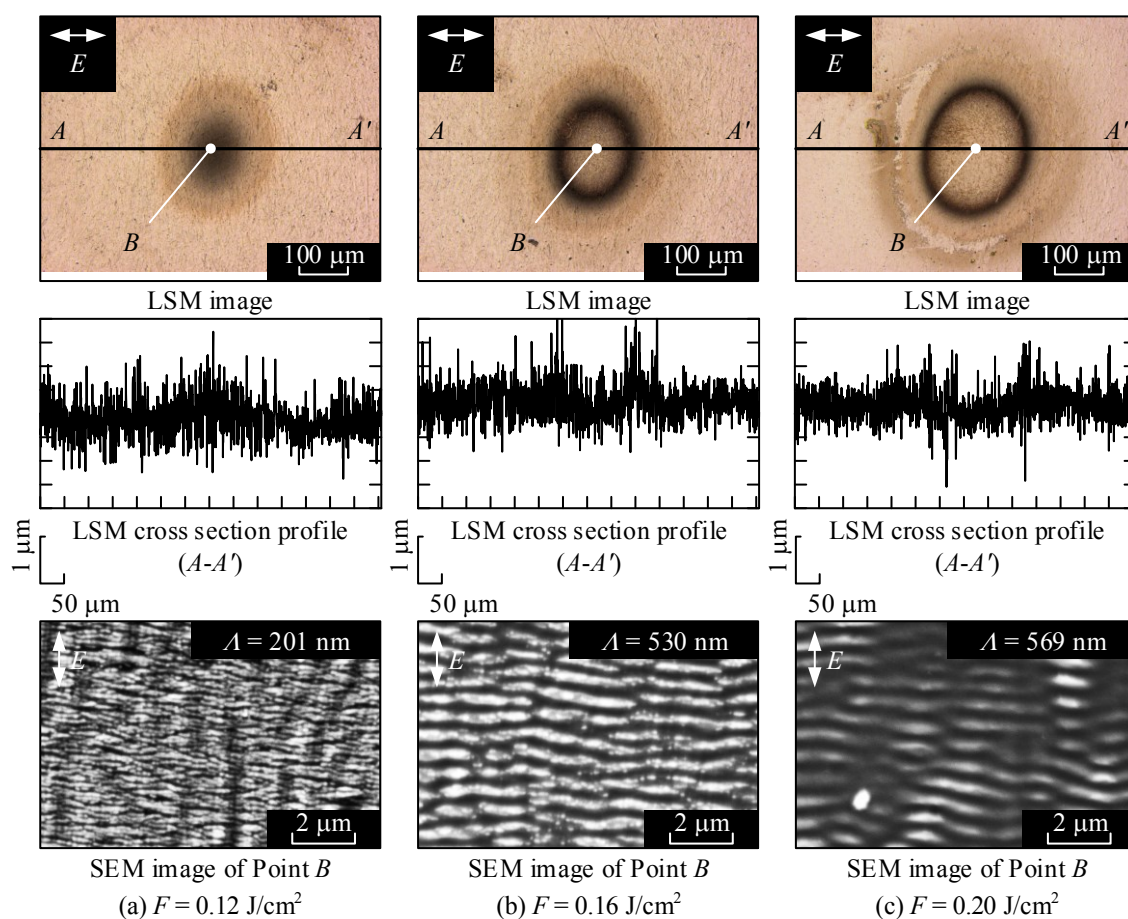


Fig. 3-9 Various profile data (LSM and SEM) of DLC surface irradiated.
(No.6, $N = 10$ pulse at several fluence.)

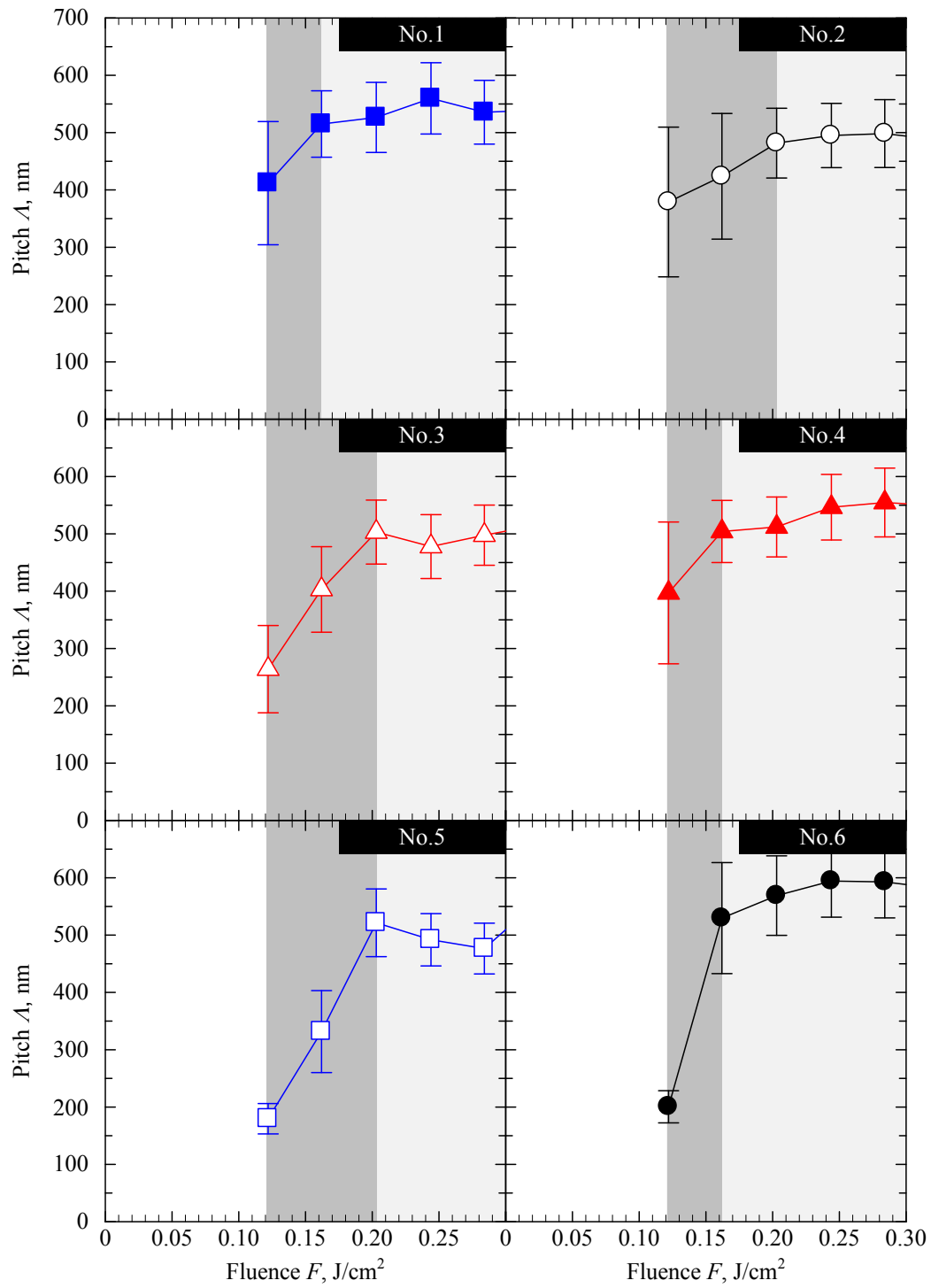


Fig. 3-10 Relationship between fluence F and pitch of periodic structure Λ .
(No.1 - 6, $N = 10$ pulse)

3.3.2 DLC 膜の水素含有率と周期構造形状の関係

DLC 膜は、Fig. 3-11 のアモルファス炭素膜の分類図(Ferrari and Robertson, 1999)に示すように、成膜方法により様々な種類が存在する．一般的な DLC 膜は、水素含有率が 15～35 at%とされており、水素含有率の違いにより特性が大きく異なることがわかっている．このように DLC 膜には様々な組成や構造が存在するため、形成される周期構造の形状は異なると考えられる．本節では水素含有率と形状の関係について考察する．

Fig. 3-12 に、Fig. 3-10 で示したフルエンスと周期間隔の関係を水素含有率と周期間隔で整理した関係を示す．整理する範囲は、Fig. 3-10 において周期間隔がフルエンスに対して大きな依存性を示した領域（図中の濃灰色）である $F = 0.12 \sim 0.20 \text{ J/cm}^2$ とした．前述の領域（図中の濃灰色）が No.1, 4, 6 と No. 2, 3, 5 はほぼ同じであることから、光学的特性が近似していると考えられる．このことから、それぞれを同一のグループとしてまとめた．

Fig. 3-12(a)に、Fig. 3-10 で $F = 0.12 \sim 0.16 \text{ J/cm}^2$ において周期間隔 A に依存性がみられた試験片（No.1, 4, 6）の水素含有率と周期間隔の関係を示す． $F = 0.12 \text{ J/cm}^2$ において、水素含有率の増加に伴い周期間隔 A は狭くなり、 $F = 0.16 \text{ J/cm}^2$ 以上では依存性がみられなかった．

Fig. 3-12(b)に、Fig. 3-10 で $F = 0.12 \sim 0.20 \text{ J/cm}^2$ において周期間隔 A に依存性がみられた試験片（No. 2, 3, 5）の水素含有率と周期間隔 A の関係を示す． $F = 0.12, 0.16 \text{ J/cm}^2$ において、水素含有率の増加に伴い周期間隔 A は狭くなり、 $F = 0.20 \text{ J/cm}^2$ 以上では依存性がみられなかった．

以上の結果より、Fig. 3-12 の水素含有率と周期間隔 A の依存性が見られた領域と Fig. 3-10 のフルエンス F と周期間隔 A の依存性が見られた領域は一致しており、水素含有率が周期構造の形状に影響していると考えられる．

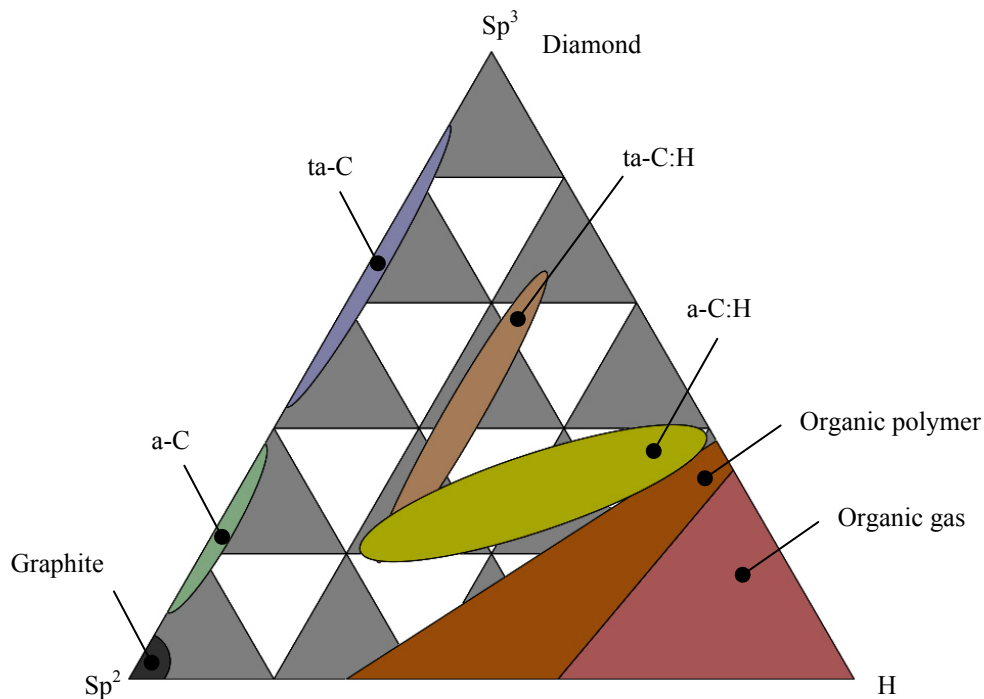
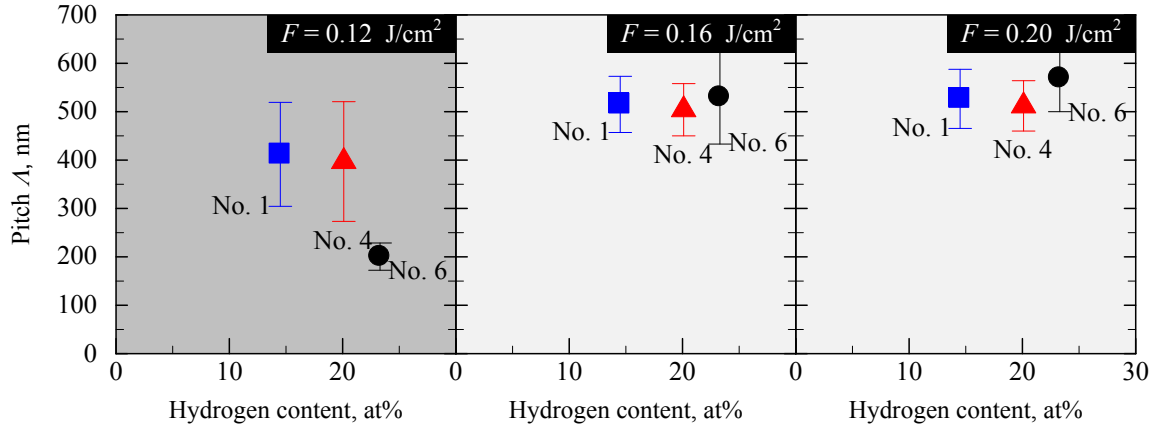
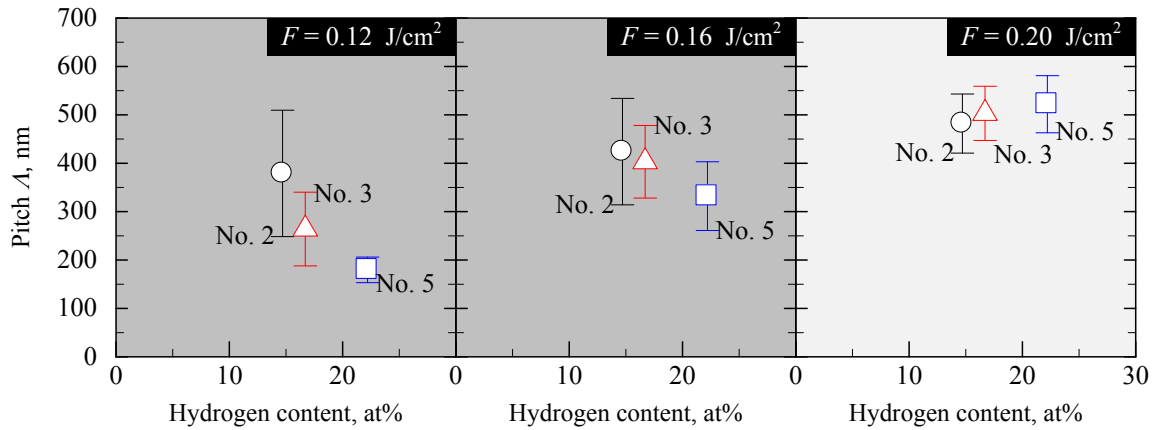


Fig. 3-11 Ternary phase diagram of amorphous carbons (Ferrari and Robertson, 1999).



(a) periodic structure Δ of No.1, 4, 6 at $F = 0.12, 0.16, 0.20 \text{ J/cm}^2$.



(b) periodic structure Δ of No.2, 3, 5 at $F = 0.12, 0.16, 0.20 \text{ J/cm}^2$.

Fig. 3-12 Relationship between hydrogen content and pitch of periodic structure Δ .

3.4 水素含有率と形成形状の考察

DLC 膜の周期間隔 Δ は、下間ら (Shimotsuma, et al., 2003) による理論式 (プラズマ波の変調間隔 Δ_p) と対応できることが、第 2 章 で示唆された。

本節では、Fig. 3-12 より得られた水素含有率と周期間隔 Δ の関係を、下間らの理論式による変調間隔 Δ_p から考察する。DLC 膜の屈折率 n は、Fig. 3-13 に示すように水素含有率の増加に伴い減少することが報告されている (大竹, 2007)。図には、最小二乗法による近似曲線を図示した。近似曲線より、DLC No.1 の屈折率は、水素含有率 (14.5 at%) から $n = 1.95$ と求められた。

近似曲線より求められた屈折率 n を式 (2-5) に代入し、屈折率 n と変調間隔 Δ_p の関係を求めた。物性値は、Table 2-2 を用いた。Fig. 3-14 に電子温度 T_e と変調間隔 Δ_p の関係を示す。Fig. 3-12 より DLC No.1 の $F = 0.12 \text{ J/cm}^2$ における周期間隔 Δ は 411 nm であった。この周期間隔は、変調間隔 Δ_p と一義的な関係であるとの仮定から Fig. 3-14 の中に矢印で示すように、 $\Delta_p = 411 \text{ nm}$ における電子温度は $T_e = 0.63 \times 10^7 \text{ K}$ となる。

このようにして得られた電子温度 T_e を式 (2-5) に代入し、水素含有率と屈折率 n の関係 (Fig. 3-13) を用いて計算した理論曲線を Fig. 3-15 に示す。理論曲線は、Fig. 3-12(a) ($F = 0.12 \text{ J/cm}^2$) の横軸に重ねて図示した。実験値と理論式の傾向には、よい類似性がみられ、水素含有率の調整により微細な周期間隔の周期構造を形成できると考えられる。

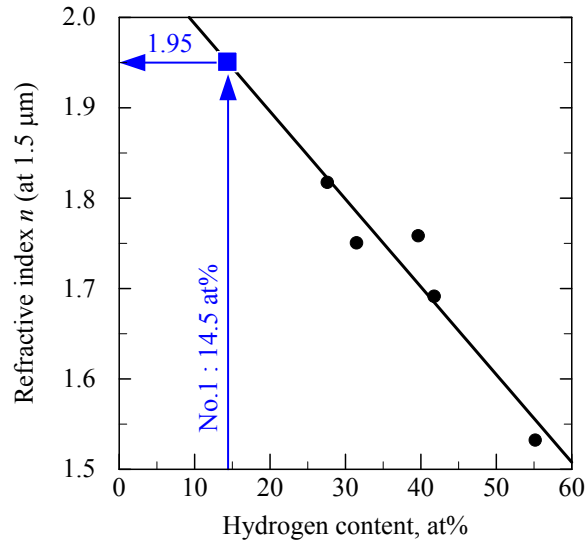


Fig. 3-13 Relationship between hydrogen content and refractive index n . (大竹, 2007)

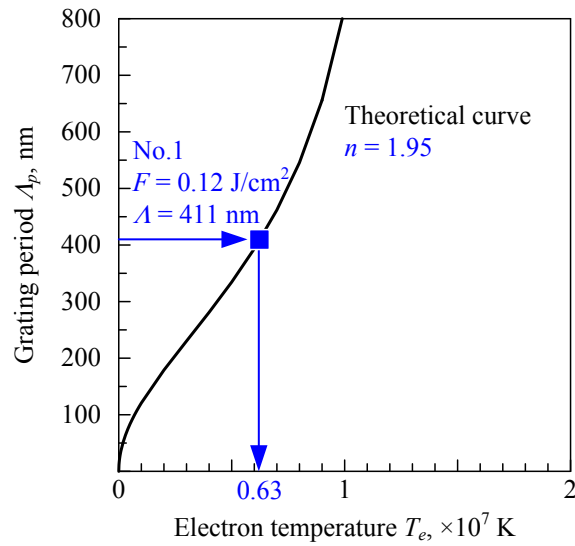


Fig. 3-14 Theoretical dependence of self-organized grating period on electron temperature for $N_e = 1.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $n = 1.95$.

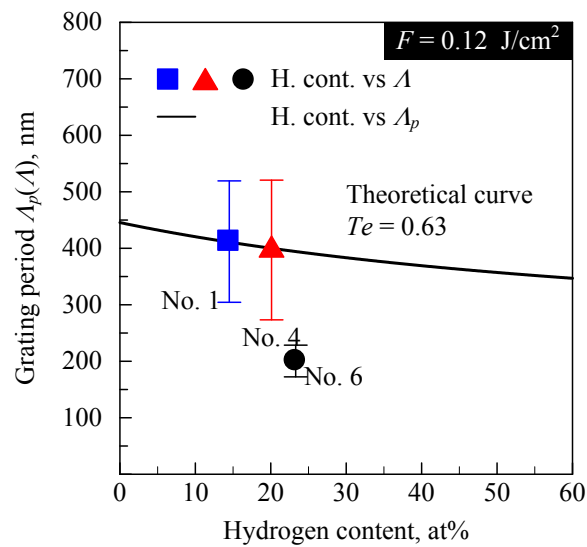


Fig. 3-15 Comparison between experimental data and theoretical curve.

3.5 結言

成膜方法や成膜条件により種々の特性を有する DLC 膜と形成される周期構造の形状との関係の解明を目的として、膜の特性（水素含有率など）が異なる 6 種類の DLC 膜にフェムト秒レーザを照射し、照射痕に形成された周期構造の形状から理論的な解析を行い、以下の結論を得た。

- (1) 照射痕の観察から、周期構造は $F = 0.12 \text{ J/cm}^2$ より大きいフルエンスで形成され、そのときの周期間隔 Λ は $F = 0.12 \sim 0.28 \text{ J/cm}^2$ の範囲ではレーザ波長 $\lambda = 800 \text{ nm}$ よりも小さい $\Lambda = \text{約 } 200 \sim 600 \text{ nm}$ となることがわかった。
- (2) フルエンス F と周期間隔 Λ の関係において、DLC 膜の水素含有率と周期間隔 Λ に依存性がみられ、水素含有率の増加に伴い周期間隔 Λ は狭くなることがわかった。
- (3) 電子温度とプラズマ波の変調間隔の理論的な関係と、実験から得られた水素含有率と屈折率の関係を対応させることにより、周期間隔 Λ は水素含有率の調整（一般的な DLC 膜の水素含有率の範囲：15～45 at%）により 409～363 nm の範囲で形成できることが算出された。
- (4) 周期構造の間隔は、水素含有率（成膜方法）の変更によりさらに微細な間隔の周期構造を形成できることがわかった。

参考文献

- Ferrari, A. and Robertson, J., Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, PHYSICAL REVIEW B, Vol.61, No.20(1999), pp.14095-14107.
- 神田一隆, 石神龍哉, 安田啓介, 岩井善郎, 橋本賢樹, ダイヤモンド状炭素 (DLC) 膜の組成と摩擦・摩耗特性に関する研究, 平成 22 年度 共同研究成果報告書, (2010), pp.7-8.
- Karin, P. and Hanamura, K., Microscopic visualization of particulate matter trapping and oxidation behaviors in a diesel particulate catalyst-membrane filter, Transactions of Society of Automotive Engineers of Japan, Vol.41, No.4(2010), pp.853-858.
- 長島昭, 機械技術の多様化と新しい学会活動—新年のご挨拶, 日本機械学会誌, Vol.108, No.1034(2005), pp.1-2.
- 中尾節男, ダイヤモンド状炭素膜のラマンスペクトルのピーク分離に及ぼすフィッティング関数の影響, 表面技術, Vol.60, No.1(2009), pp.48-55.
- 大竹尚登, DLC の応用技術-進化するダイヤモンドライクカーボンの産業応用と未来技術-, シーエムシー出版, (2007), p.138.
- 斎藤秀俊, 大竹尚登, 中東孝浩, DLC 膜ハンドブック, エヌ・ティー・エス, (2006), p.59.
- Shimotsuma, Y., Kazansky, P., Qiu, J. and Hirao, K., Self-Organized Nanogratings in Glass Irradiated by Ultrashort Light Pulses, Physical Review Letters, Vol.91, No.24(2003), pp.247405-1-247405-4.
- 竹田正明, ダイヤモンド状炭素 (DLC) 膜の物性・構造評価, 東レリサーチセンター The TRC News, No.108(2009), pp.15-18.
- 安丸尚樹, フェムト秒レーザーによる硬質薄膜表面のナノ構造形成と制御, レーザー研究, Vol.33, No.8(2005), pp.519-524.

第4章 テクスチャの大面積形成

4.1 緒言

第2章 および第3章 で行ったフェムト秒レーザの照射による周期構造形成領域は、レーザスポット径に対応したサブミリメートルオーダーであり、周期構造の工業的な有用性の検証や加工法の実用化には、数十 mm^2 の面積形成を可能にすることが急務の課題である。

大面積形成をレーザの照射面積（スポット径）の拡大により実現しようとする、フルエンスが小さくなるため、形成面積に限界があり、目標とした数十 mm^2 の面積加工は困難である。

そこで、レーザを照射しながら一定速度で被加工面を動かす走査型加工（直線加工）と、その走査方向に対して直角方向へ一定量移動させる動作（ずらし）を繰り返し行うことにより大面積の加工が可能になるものと考えられる。しかしながら、走査型加工では、レーザ照射がパルスであるため走査速度の増加に伴い同一箇所に照射されるパルス数が減少する。また、レーザのエネルギー強度分布がガウス分布であるため同一箇所に照射されるエネルギーは走査の進行に伴い変化する。したがって、走査型加工の実現には、フルエンス、照射パルス数、走査速度と直角方向への移動量の複数の要因について系統的に関係を明らかにする必要がある。

本章では、周期構造の大面積形成を目的として、フェムト秒レーザと NC ステージを組み合わせた大面積加工システムを設計・構築し、最適な加工条件を選定する指針を考察した。

4.2 供試材料および実験方法

4.2.1 供試材料

試験片には、SUS304 の基材（ $58\text{ mm} \times 38\text{ mm} \times 3.9\text{ mm}$ ）に物理蒸着法（PVD 法）の一つである非平衡マグネトロンスパッタリング法を用いて DLC を被膜したものを用いた。Fig. 4-1 に試験片の写真を示す。水素含有率は 20 at%（Fig. 2-8 弾性反跳粒子検出法により評価）、炭素 sp^3 結合比は 0.80～0.85（Fig. 3-2 顕微ラマン分光装置により測定）、算術平均粗さは $R_a = 10 \sim 13\text{ nm}$ （Fig. 2-6 粗さ形状測定機により測定）、膜厚は $s = 1.5\text{ }\mu\text{m}$ （Fig. 2-3 カロテストによる測定）である。

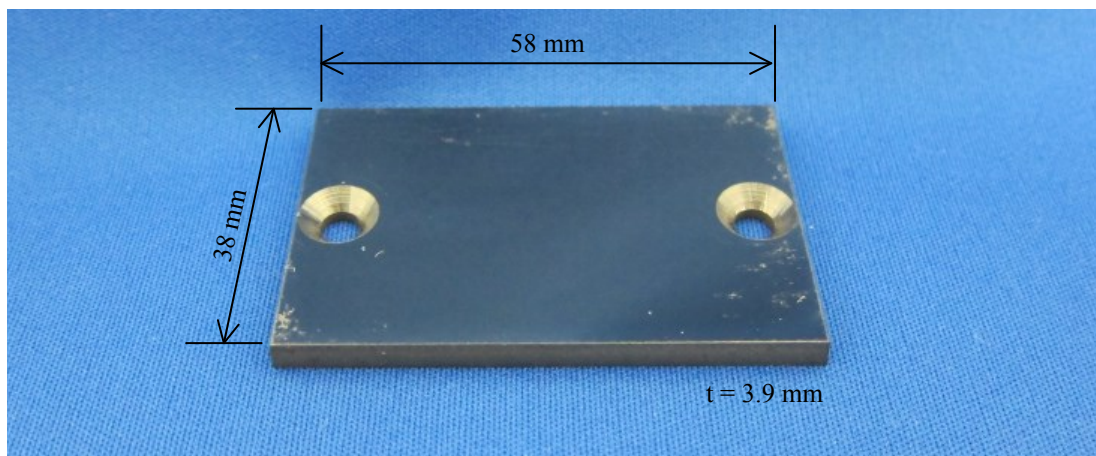


Fig. 4-1 Photograph of test specimen (DLC coated).

4.2.2 加工システムおよび方法

本実験では、第2章で示したフェムト秒レーザー (Fig. 2-11) および光学系 (Fig. 2-12) と平面加工ステージにより面積加工を行った。レーザーの発振はパルスで、中心波長 λ は 800 nm, パルス幅 t は 180 fs, 繰返し周波数 f_r は 1 kHz とした。レーザーを凹面鏡 ($f_m = 2000$ mm) により集光し、焦点位置で加工が行えるように光学系を設計した。Fig. 4-2 に平面加工ステージの写真を示す。レーザーを照射しながら一定速度で X 軸 NC ステージ (日本トムソン(株)製: LT150CGF-400/5D) および Y 軸 NC ステージ (日本トムソン(株)製: MTT4453) を動かすことにより面積加工を行った。Fig. 4-3 に平面加工ステージの駆動軸と面積加工の概略図を示す。ステージの駆動軸は、X および Y の 2 軸であり、X 軸の駆動ストローク $X_s = 400$ mm, X 軸の最大移動速度 $v_{xmax} = 2000$ mm/s, Y 軸の駆動ストローク $Y_s = 120$ mm, Y 軸の最大移動速度 $v_{ymax} = 1500$ mm/s である。加工面積の大面积化は、Y 軸方向移動の一直線走査型加工 (Y 軸直線加工) と、Y 軸直線加工の走査方向に対して直角方向への一定量移動を繰り返すことにより実現した。走査方向の移動速度を送り速度 v , 直角方向への移動量をずらし量 I_s と呼ぶ。制御可能なパラメータは、単位面積あたりの照射エネルギー量であるフルエンス F , 送り速度 v , ずらし量 I_s である。

実験はフルエンス F を変化させたフェムト秒レーザーを重ね合わせパルス数 N で照射しながら、一定の送り速度 v (ずらし量 I_s) でステージを動かし直線加工 (面積加工) を行い、加工痕を走査型電子顕微鏡 (Fig. 2-17) および原子間力顕微鏡 (Fig. 2-18) を用いて観察した。

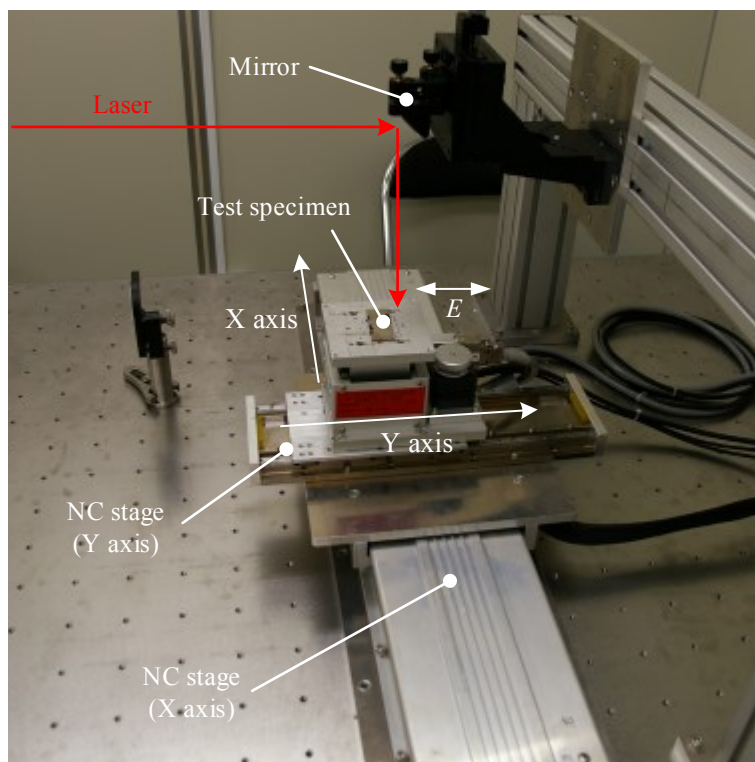


Fig. 4-2 Photograph of large area processing system by femtosecond laser system.

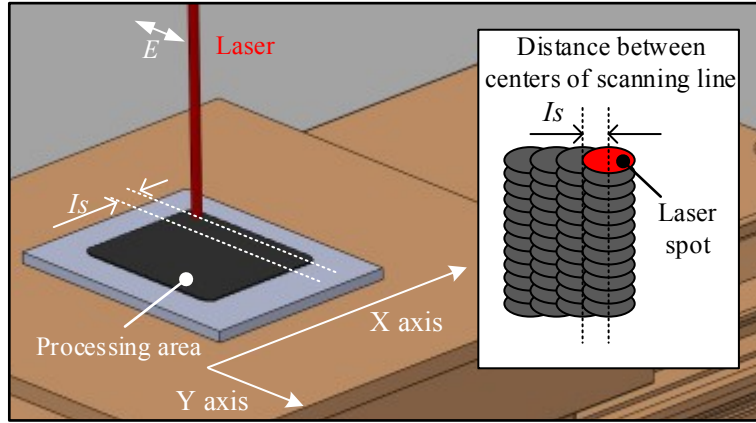


Fig. 4-3 Schematic drawing the 3D view of the plane processing stage axis and processing area.

4.3 実験結果

4.3.1 走査型加工（Y軸直線加工）による周期構造の形成

走査型加工（Y軸直線加工）を行う場合，レーザ照射が超短パルススポット形状で行われるため，照射痕の重量とその時の照射パルス数は，ステージの移動速度（送り速度 v ）によって異なる．Fig. 4-4 に Y 軸直線加工の加工線上の任意位置における照射痕の重畳の概念図を示す．送り速度 v の増加に伴い任意位置（図中の赤色一点鎖線上の位置）に照射されるパルス数 P_n は減少する． P_n は，式（4-1）により表される．

$$P_n = \frac{b}{v} \cdot f_r \quad (4-1)$$

ここで，スポット直径（短径） b は $431 \mu\text{m}$ ，フェムト秒レーザの繰り返し周波数 f_r は 1000 pulse/s とした．

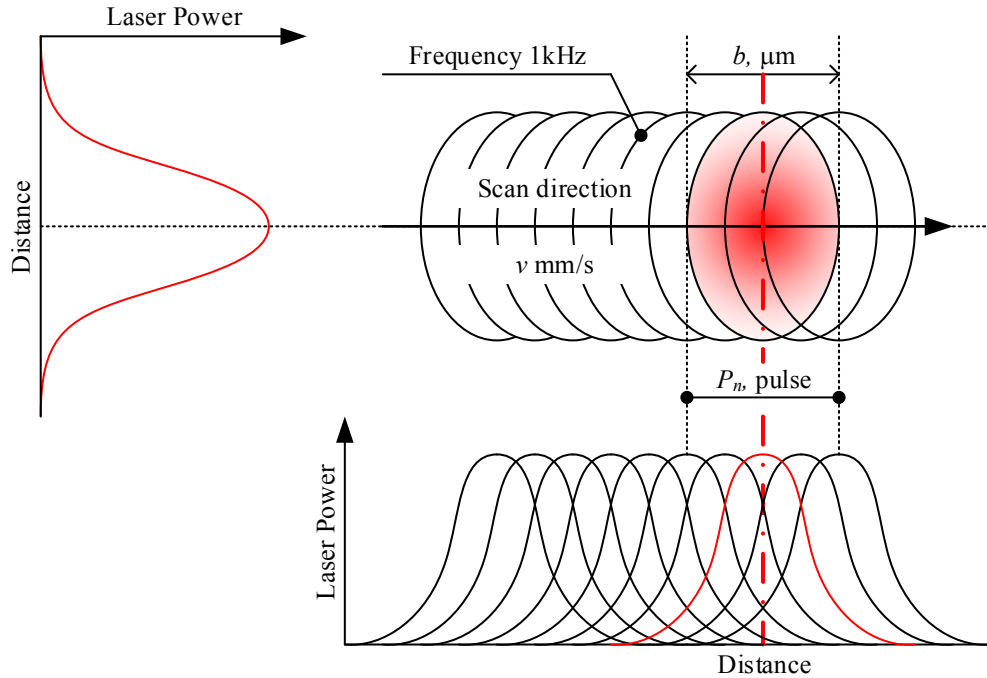


Fig. 4-4 Schematic diagram of superposition of irradiation trace in scanning process.

ステージの移動に伴う照射パルス数の変化 P_n と周期間隔 Λ の関係を知るために、フルエンス $F = 0.11, 0.12, 0.14, 0.17, 0.19, 0.21 \text{ J/cm}^2$ 、送り速度 $v = 1, 4, 8, 12 \text{ mm/s}$ として、Y 軸直線加工を行った。Fig. 4-5 に代表例としてフルエンス $F = 0.17 \text{ J/cm}^2$ 、送り速度 $v = 8 \text{ mm/s}$ で Y 軸直線加工を行った試験片の写真を示す。レーザのスポット径とステージの直線移動に対応した直線の加工痕が確認できる。周期間隔 Λ は、加工痕の中央部 (Fig. 4-5 の点 A) における SEM 像により評価した。Fig. 4-6 に各フルエンス F と各送り速度 v の SEM 像を示す。周期構造は、 $F = 0.14 \text{ J/cm}^2$ 以上で形成を確認でき、周期間隔 Λ は送り速度 v の増加に伴い広がる傾向が見られた。フルエンス $F = 0.17 \text{ J/cm}^2$ 以上では、全ての送り速度 $v = 1, 4, 8, 12 \text{ mm/s}$ で周期構造の形成が確認できた。

Fig. 4-7 に送り速度 v と Y 軸直線加工の加工線上の任意位置における周期間隔 Λ と、そこでの照射パルス数 P_n の関係を示す。 $v = 1 \text{ mm/s}$ から $v = 4 \text{ mm/s}$ とした時、周期間隔 Λ は小さくなり、 $v = 4 \text{ mm/s}$ ($P_n = 107 \text{ pulse}$) 以上ではほぼ一定となった。 $v = 12 \text{ mm/s}$ ($P_n = 36 \text{ pulse}$) では、Fig. 4-8 に示すように加工線上に (a) のような周期構造が形成される領域と、(b) のような周期構造が不明瞭な領域が混在していることがわかった。これは、送り速度 v が速すぎて、周期構造形成可能なパルス数を照射できなかったためと考えられる。

以上の結果より、照射パルス数と周期間隔の間には相関がみられ、照射パルス数が周期間隔を決定するものと考えられる。したがって、送り速度 $v = 8 \text{ mm/s}$ 以下とすることにより、周期構造形成可能なパルス数を照射可能であることがわかった。

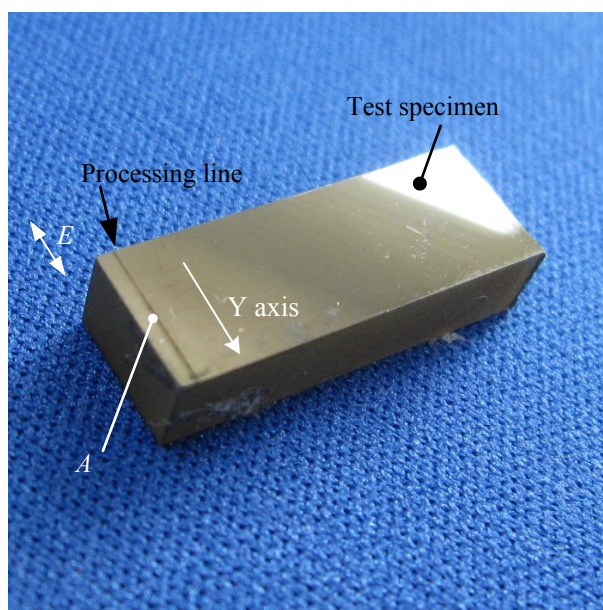


Fig. 4-5 Photograph of line processed test specimen.
($F = 0.17 \text{ J/cm}^2$, $v = 8 \text{ mm/s}$)

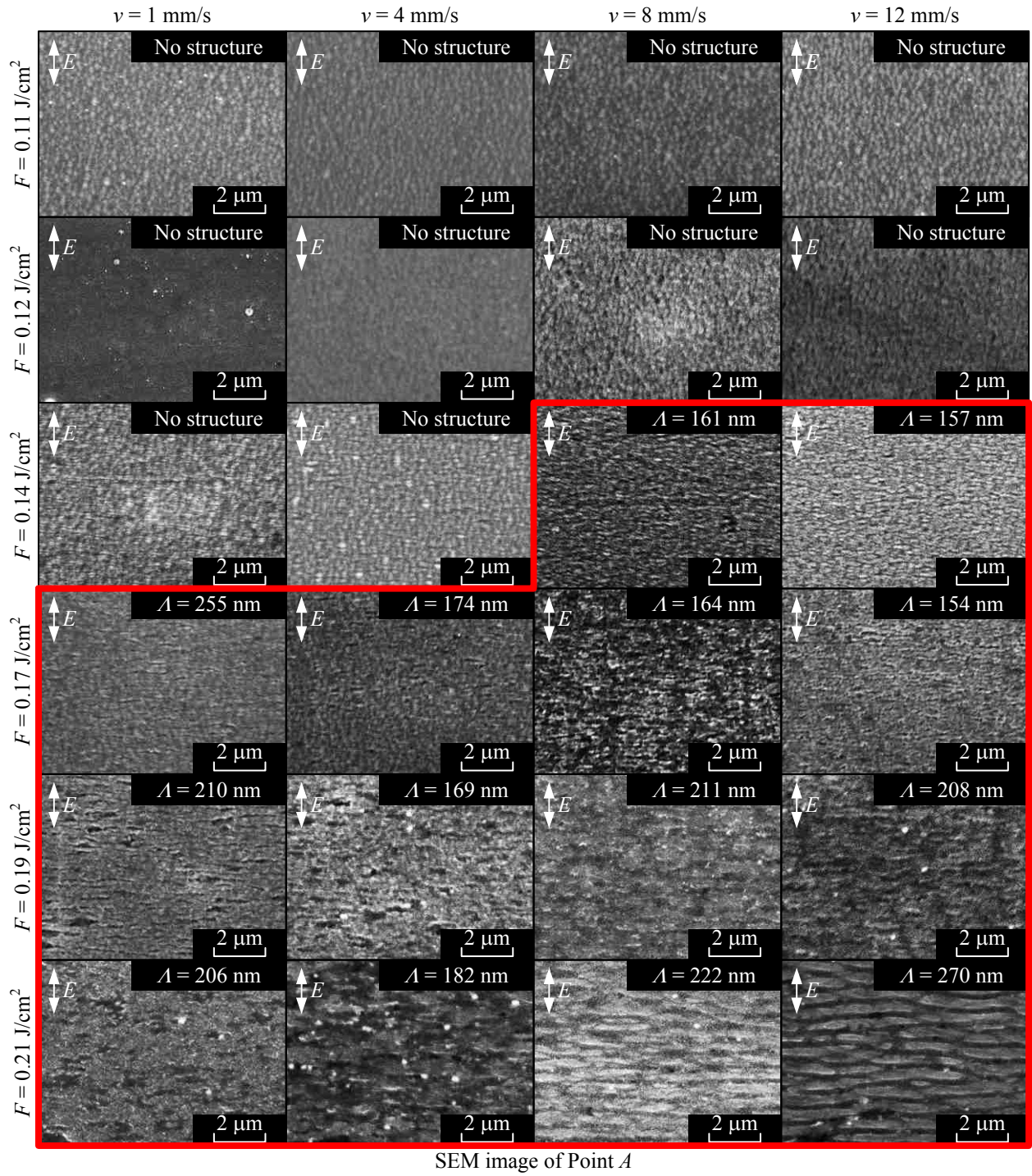


Fig. 4-6 SEM images at the center of line processed DLC.
 ($F = 0.11, 0.12, 0.14, 0.17, 0.19, 0.21 \text{ J/cm}^2$, $v = 1, 4, 8, 12 \text{ mm/s}$)

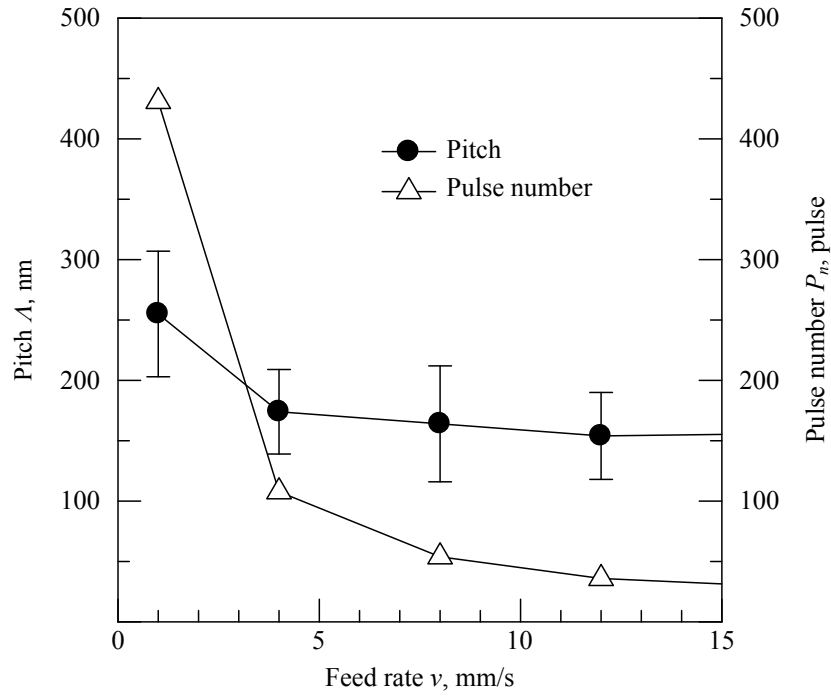


Fig. 4-7 Relationship between feed rate, pitch and pulse number.
($F = 0.17 \text{ J/cm}^2$)

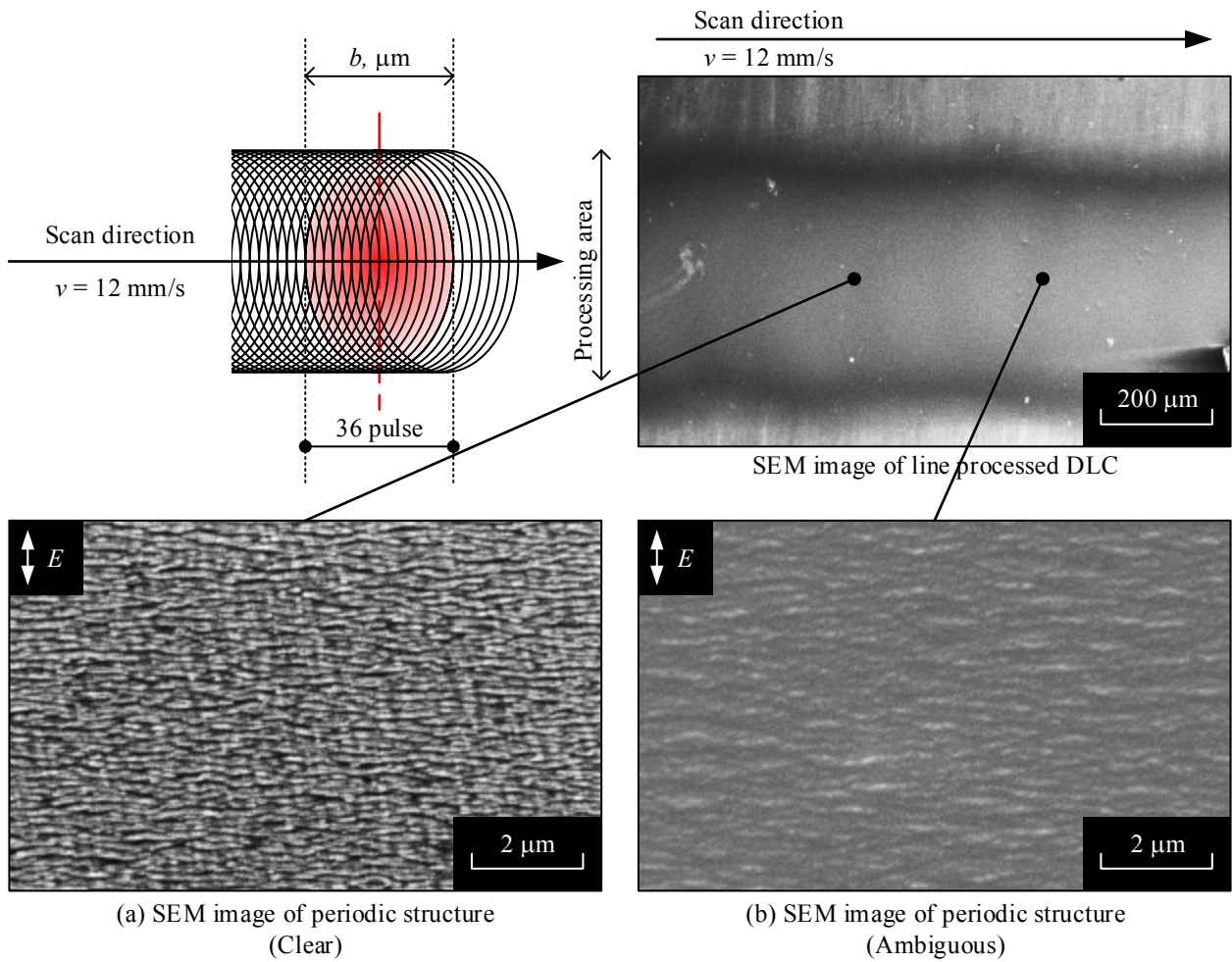


Fig. 4-8 SEM images of line processed DLC.
($F = 0.17 \text{ J/cm}^2$, $v = 12 \text{ mm/s}$)

4.3.2 ステージの移動と走査型加工（Y軸直線加工）による周期構造の形成

面積加工は、Y軸直線加工と直角方向への一定量移動（ずらし量 I_s ）による重ね合わせを繰り返すことにより実現できる。Fig. 4-9 に面積加工の概略図を示す。レーザスポット内のエネルギー強度分布は、ガウシアン分布であるため、照射されるフルエンスの高いレーザスポットの中心 A 、 C 点と、フルエンスの低いレーザスポットの中心より $I_s/2 \mu\text{m}$ の位置 B 点で差異が生じる。そこで、 A 、 C 点と B 点のフルエンスの差異と周期間隔 Λ の関係进行调查するために、 $F = 0.17 \text{ J/cm}^2$ 、 $v = 8 \text{ mm/s}$ は一定とし、ずらし量 $I_s = 30, 60, 120, 200 \mu\text{m}$ とし、Y軸直線加工を重ね合わせて面積加工した。Fig. 4-10 に各ずらし量 I_s における $A \sim C$ 点の SEM 像を示す。

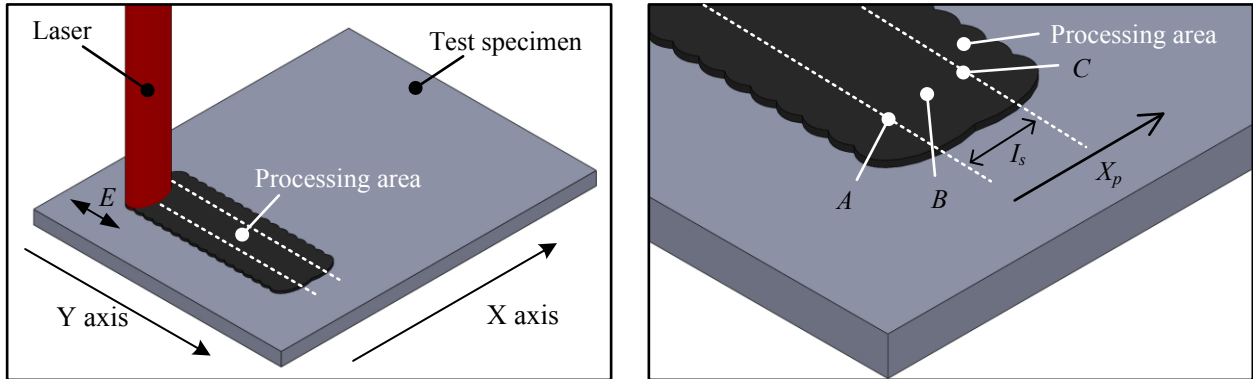


Fig. 4-9 Schematic drawing of area processing.

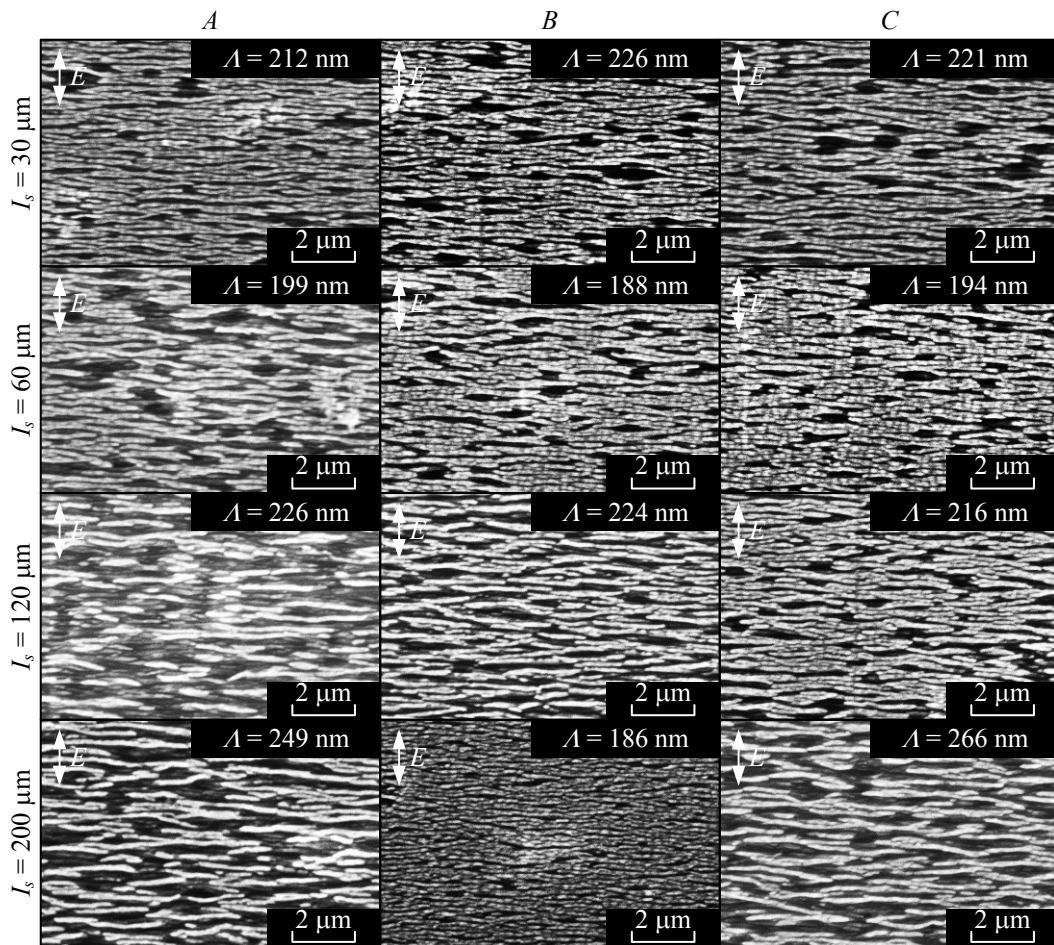


Fig. 4-10 SEM images of area processed DLC. (Point A , B , C in Fig. 4-3-6)

Fig. 4-11 に Fig. 4-10 より得られた $A \sim C$ 点における，ずらし量 I_s と周期間隔 Λ の関係を示す． A 点における周期間隔 Λ は， $X_p = 0 \mu\text{m}$ に示す． $I_s = 60 \mu\text{m}$ から $I_s = 120 \mu\text{m}$ とした時， B 点における周期間隔の標準偏差が $\sigma_{BI_s60} = \pm 45 \text{ nm}$ から $\sigma_{BI_s120} = \pm 56 \text{ nm}$ に増大した． $I_s = 120 \mu\text{m}$ から $I_s = 200 \mu\text{m}$ とした時， A, C 点と B 点の周期間隔の差が $A-B$ 間では $\angle \Lambda_{ABI_s120} = 3 \text{ nm}$ から $\angle \Lambda_{ABI_s200} = 64 \text{ nm}$ ， $C-B$ 間では $\angle \Lambda_{CB I_s120} = 7 \text{ nm}$ から $\angle \Lambda_{CB I_s200} = 80 \text{ nm}$ となり，周期間隔のばらつきが大きくなった．

これは，重ね合わせ領域における照射フルエンスとレーザスポット中心における照射フルエンスの差異が顕著となったためと考えられる．

以上の結果より， $I_s = 60 \mu\text{m}$ 以下とすると，フルエンスの差異の影響が少ない周期構造形成が可能であることがわかった．

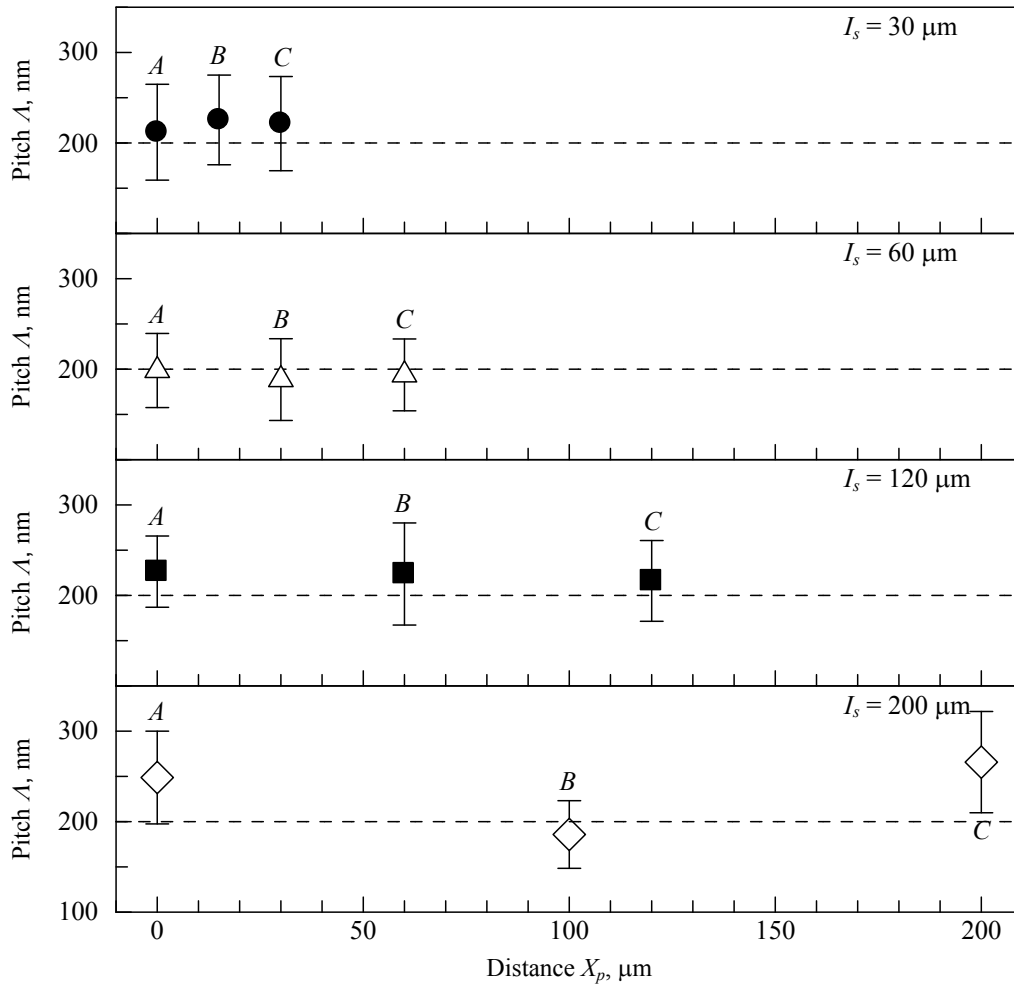


Fig. 4-11 Relationship between shifts quantity I_s and pitch Λ .
($F = 0.17 \text{ J/cm}^2$, $v = 8 \text{ mm/s}$)

4.3.3 フルエンスと周期構造の関係

Fig. 4-12 に $I_s = 60 \mu\text{m}$, $v = 8 \text{ mm/s}$ とした時の、フルエンス F と周期間隔 Λ および深さ h の関係を示す。なお、 $F = 0.15 \text{ J/cm}^2$ 以下では周期構造の形成はみられず、 $F = 0.23 \text{ J/cm}^2$ 以上ではアブレーションにより DLC 膜が除去され基材が露出した。これら中間の周期構造が形成される領域では、フルエンスの増加に伴い周期間隔および深さは増大するが、 $F = 0.21 \text{ J/cm}^2$ 以上では、深さの標準偏差 σ_h の増大がみられた。したがって、周期構造の周期間隔 Λ および深さ h は、フルエンス F により制御可能であることが明らかになった。

以上の結果より、 $I_s = 60 \mu\text{m}$, $v = 8 \text{ mm/s}$, $F = 0.15 \sim 0.19 \text{ J/cm}^2$ とすることにより、深さおよび周期間隔が安定した周期構造形成（標準偏差： $\sigma_\Lambda = \pm 48 \text{ nm}$, $\sigma_h = \pm 26 \text{ nm}$ ）が可能であることがわかった。

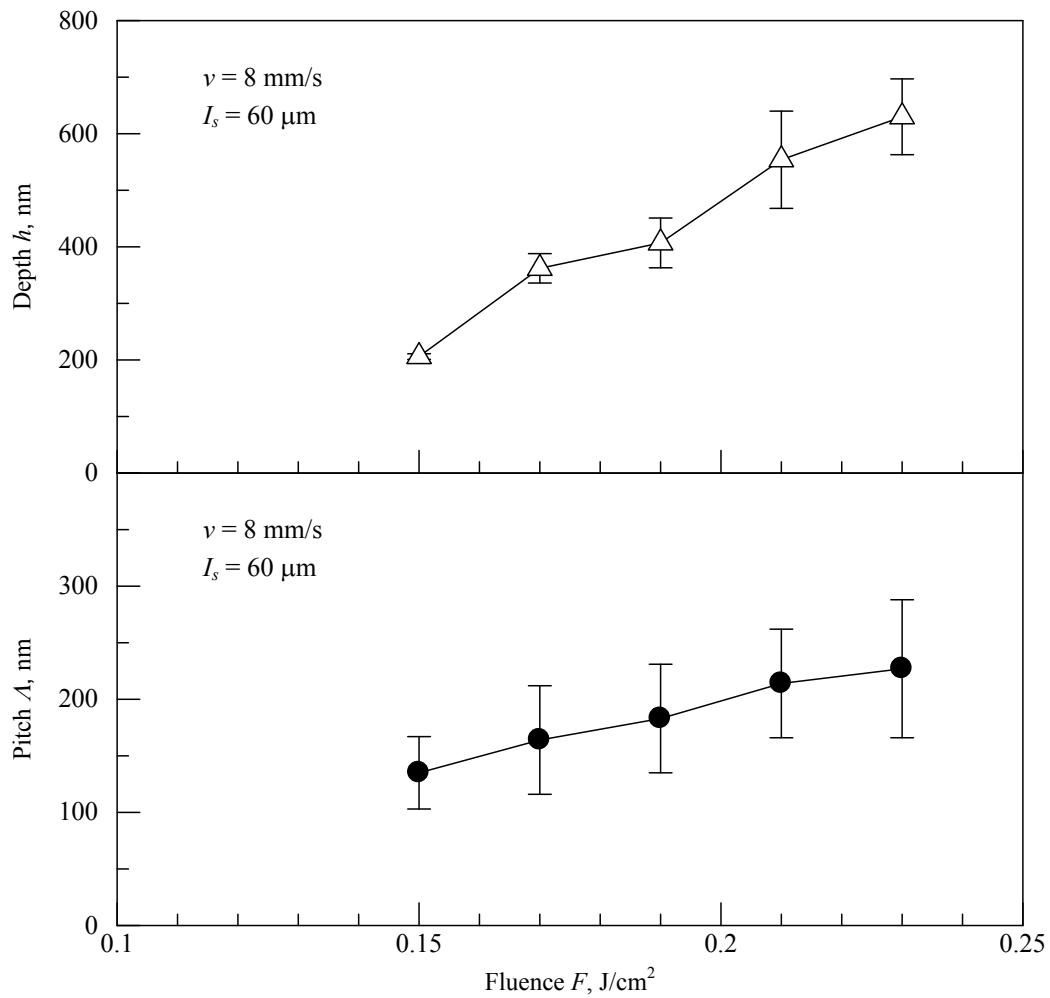


Fig. 4-12 Relationship between fluence F and pitch Λ .
($I_s = 60 \mu\text{m}$, $v = 8 \text{ mm/s}$)

4.3.4 周期構造の面積形成

周期構造を面積形成した面内の周期間隔の均一性を調べるために、 $F = 0.17 \text{ J/cm}^2$ 、 $v = 8 \text{ mm/s}$ 、 $I_s = 60 \text{ }\mu\text{m}$ 、面積を $30 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ として加工を行った。Fig. 4-13 に試験片の写真と面積形成した領域内の SEM 像を示す。面積加工の開始点は、図中面内の左上、終了点は右下である。周期間隔の測定場所は、面積加工面を 6 等分した領域の中心部 $a \sim f$ 点とした。 $a \sim f$ 点における SEM 像を示す。全面に周期構造が均一に形成されていて、周期間隔 Λ を測定したところ a 点では $\Lambda = 198 \text{ nm}$ 、 b 点では $\Lambda = 188 \text{ nm}$ 、 c 点では $\Lambda = 212 \text{ nm}$ 、 d 点では $\Lambda = 201 \text{ nm}$ 、 e 点では $\Lambda = 191 \text{ nm}$ 、 f 点では $\Lambda = 193 \text{ nm}$ であった。

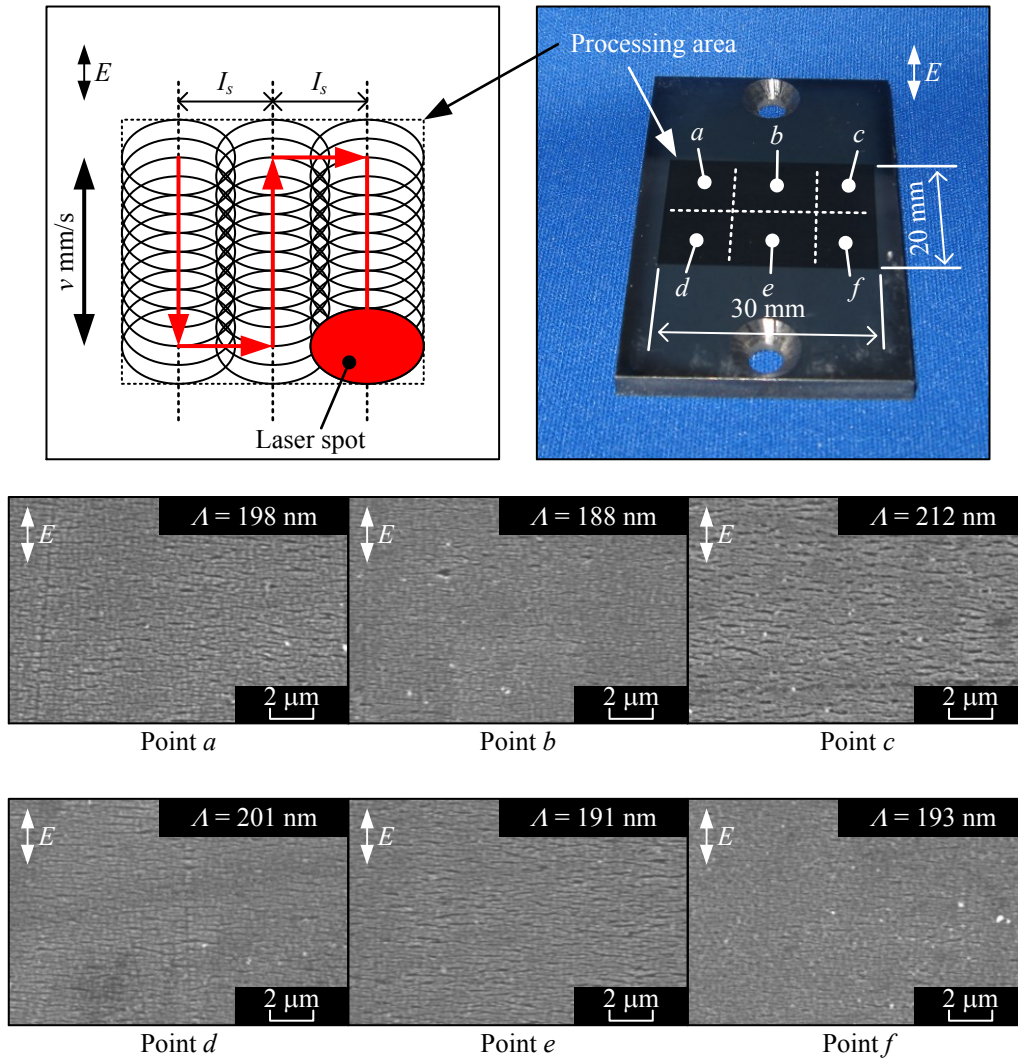


Fig. 4-13 Photograph of area processed test specimen and SEM images of typical point.
($F = 0.17 \text{ J/cm}^2$, $v = 8 \text{ mm/s}$, $I_s = 60 \text{ }\mu\text{m}$)

Fig. 4-14 に $a \sim f$ 点において測定した周期間隔 Λ を示す． $a \sim f$ 点の周期間隔 Λ の平均値は 198 nm，標準偏差は ± 47 nm となった． $a \sim f$ 点における周期間隔の均一性を，t 検定により評価したところ，1% 有意水準においてピッチの平均は等しかった．このような面積加工面を摺動面に用いるためには，加工面全体の粗さやうねりが問題となる．そこで，粗さ形状測定機（株式会社東京精密製：SURFCOM 1400D）により面積加工面内の断面プロファイルを測定した．Fig. 4-15 に偏光方向 E に平行な任意断面におけるろ波うねり曲線を示す．図には，比較のために未加工の DLC 膜の曲線も示す．加工面でのうねりはみられなかった．さらに，未加工面および面積加工面の算術平均うねり（基準長さ $l_r = 20$ mm）を求めると，それぞれ $0.27 \mu\text{m}$ ， $0.15 \mu\text{m}$ であった．同様に偏光方向に直角な任意断面では，それぞれ $0.35 \mu\text{m}$ ， $0.38 \mu\text{m}$ であった．

以上の結果より，面積加工面内は，レーザの照射によるうねりの発生がなく，ピッチも均一であることがわかった．

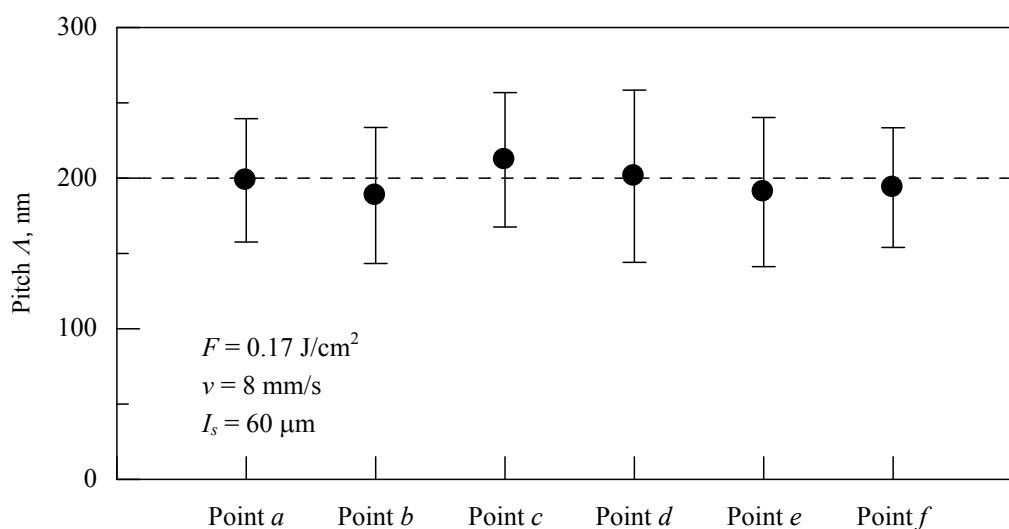


Fig. 4-14 Relationship between area processed point $a \sim f$ and pitch Λ .
($F = 0.17 \text{ J/cm}^2$, $v = 8 \text{ mm/s}$, $I_s = 60 \mu\text{m}$)

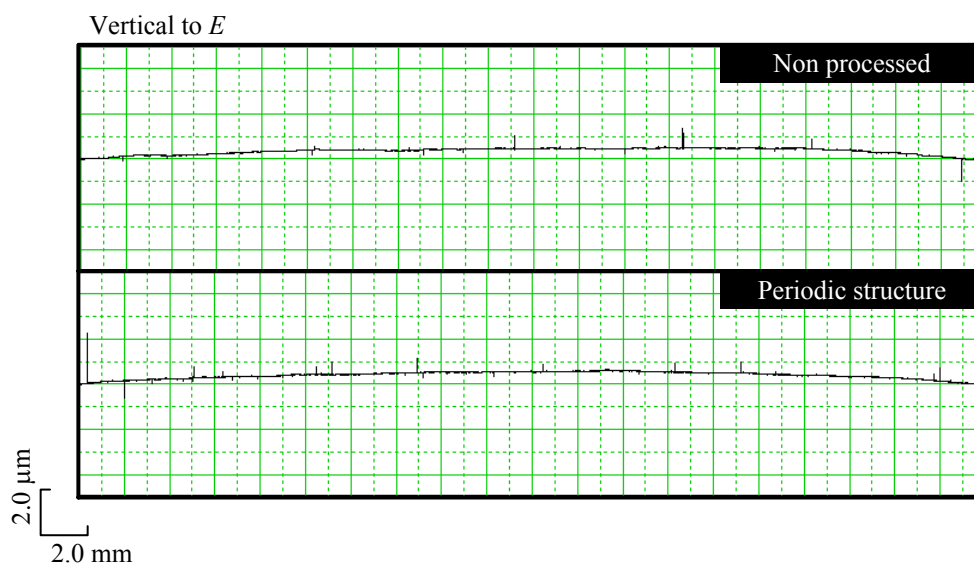


Fig. 4-15 Waviness curve profile of DLC original surface and processed surface.

4.4 結言

フェムト秒レーザと NC ステージを組み合わせた面積加工システムを設計・構築し、最適な加工条件の選定指針を考察し、以下の結論を得た。

- (1) 各種光学系および NC ステージにより、数十 mm^2 の大面積で周期構造形成が可能な装置が構築できた。
- (2) 直線加工を行う場合、送り速度の増加に伴い周期間隔が小さくなる。送り速度 8 mm/s が周期構造を均一に形成可能な最高速度であった。
- (3) 面積加工を行う場合、ずらし量を大きくすると直線加工の重ね合わせ領域の周期間隔の不均一および標準偏差の増大がみられ、ずらし量 $60 \mu\text{m}$ が周期構造を均一に形成可能な最大値であった。周期構造の周期間隔および深さはフルエンスにより制御可能であり、フルエンス $0.15\sim 0.19 \text{ J/cm}^2$ が周期構造を形成可能な制御範囲であった。
- (4) 前述の結果を総合して、本研究では、ずらし量を $60 \mu\text{m}$ 、送り速度を 8 mm/s 、フルエンスを 0.17 J/cm^2 とすることにより、 $30 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ の面に周期構造を形成できた。

第5章 テクスチャの摩擦特性評価

5.1 緒言

現在，周期構造による摩擦低減効果は，レーザスポット径内のサブミリオードの評価 (Mizuno, et al., 2006) (沢田他, 2004) である．水野らによる摩擦試験は，原子間力顕微鏡による超軽荷重かつ低速の摺動実験であり，熱や化学反応が起こりにくい条件のため，実働機械摺動部品のような高荷重かつ高速な摺動には拡張できない．

周期的なテクスチャに関して，従来，実働機械摺動部品であるエンジンのシリンダ内面などには，微小な凹凸加工（ホーニング加工など）が施され，凹部において潤滑剤を貯蔵する役割を有すると考えられてきた．（梅原，2008）また，軸受に規則的な溝を施すことにより溝に沿った潤滑油の流量が多くなり耐焼付き性が向上するとも報告されている．（熊田，1998）

以上のように，特殊な環境下における周期構造や微細な凹凸により摩擦が低減される事例は報告されているが，本研究における周期構造のようなナノオードの規則的なテクスチャを大面積に拡張した効果は明らかになっていない．

本章では，第4章で得られた加工条件により DLC 膜表面に面積形成した周期構造に対し，潤滑下でブロックオンリング方式の摩擦試験を行い周期構造の摩擦低減効果を考察する．

5.2 供試材料および実験方法

Fig. 5-1 に摩擦摩耗試験機（神鋼造機(株)製：SZ-FT-95B）の写真および仕様，Fig. 5-2 に試験の概略を示す．潤滑油中のブロック試験片と主軸に固定されたリング試験片をすべり摩擦させる，ブロックオンリング方式で行った．

ブロック試験片には第4章にて示した加工条件 $F = 0.17 \text{ J/cm}^2$ ， $v = 8 \text{ mm/s}$ ， $I_s = 60 \text{ }\mu\text{m}$ により周期構造を形成した DLC 膜，リング試験片には Ni-Mo 鋼（AISI4620）を表面粗さ $R_a = 0.05 \text{ }\mu\text{m}$ まで研磨して用いた．Fig. 5-3 に試験片の写真を示す．ブロック試験片に与える垂直荷重は，リニアステージ，ワイヤを介して錘により負荷する．また両試験片間で発生する摩擦力は，ブロック試験片を固定する自由回転軸のステージ側面に取り付けられたトルクレバーによってロードセルへ伝えられる．検出された電圧値の変化は動ひずみ計によって増幅され，熱電対で測定された油温とともに記録される．



Specification of SZ-FT-95B

Rotation number	20 ~ 3600 rpm
Rotational accuracy	FS \pm 0.25 %
Load (Piston pressure)	50 ~ 2000 g
Load accuracy	FS \pm 0.5 %
Load (Motor)	1 ~ 100 kg
Load accuracy	FS \pm 0.5 %

Fig. 5-1 Photograph of friction tester (SZ-FT-95B).

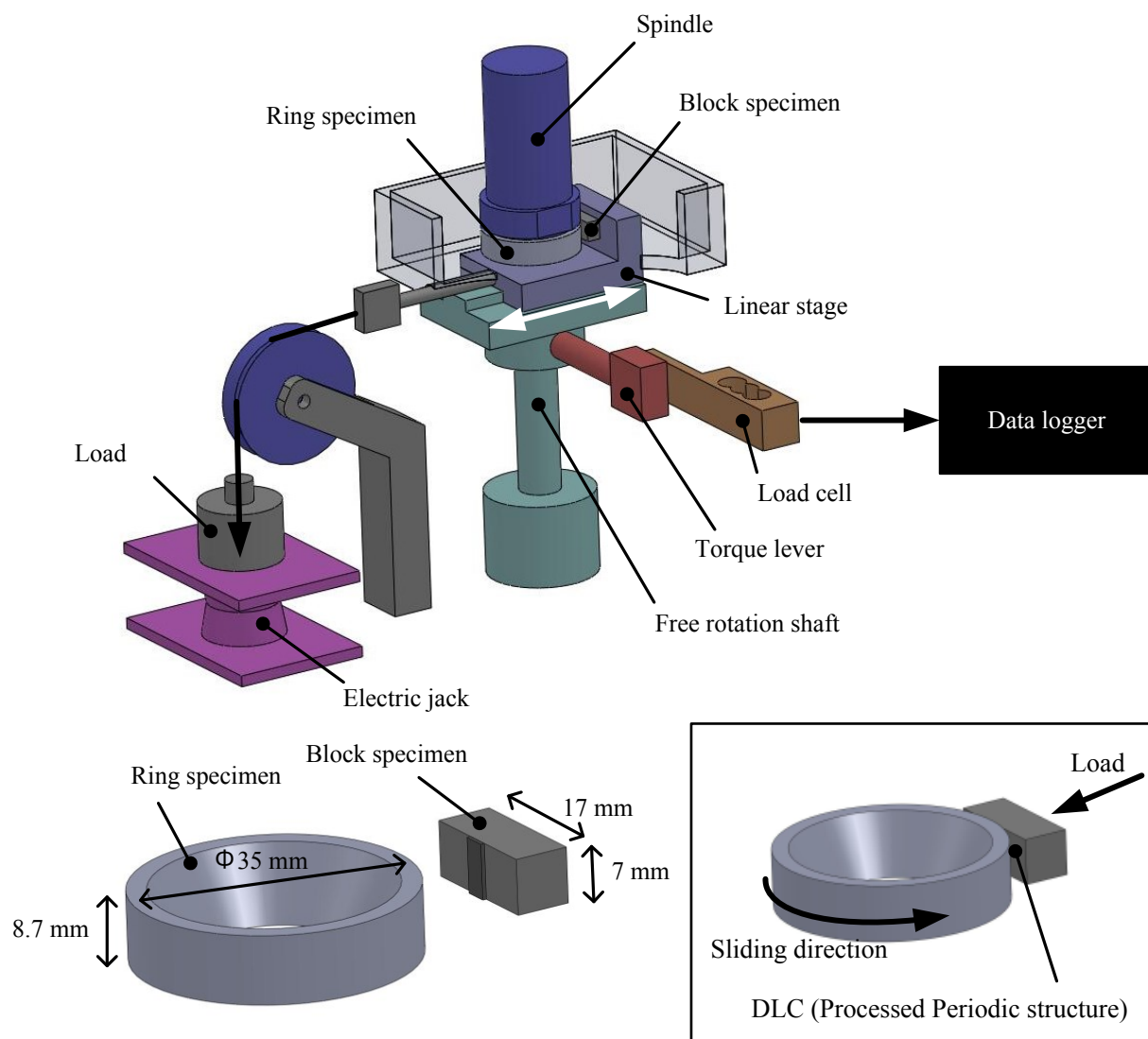


Fig. 5-2 Schematic showing of examination by the block on ring method.

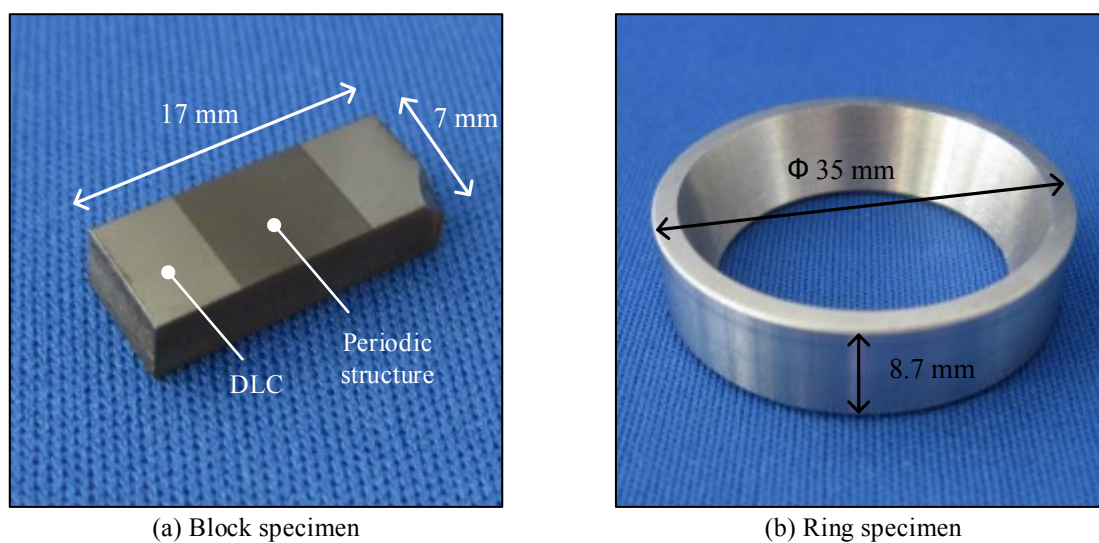


Fig. 5-3 Photograph of block specimen (processed) and ring specimen (AISI4620).
(Process condition: $F = 0.17 \text{ J/cm}^2$, $v = 8 \text{ mm/s}$, $I_s = 60 \text{ } \mu\text{m}$)

Table 5-1 Condition of the examination by the block on ring method.

Load	10 N
Sliding velocity	1.1 m/s
Sliding distance	30 km
Block specimen	DLC (Periodic structure)
Ring specimen	AISI4620 ($R_a = 0.05 \mu\text{m}$)
Lubricant oil	Paraffin base oil
Oil temperature	80 °C

試験条件を Table 5-1 に示す．リング試験片を取り付けたスピンドルの回転数は 600 rpm で周速は 1.1 m/s 一定とし，リングを回転させてから接触させるランニングイン方式で行った．潤滑油にはパラフィン系工業用無添加基油（ $6.65 \text{ mm}^2/\text{s}$ at 80°C ）を使用し， $80 \pm 4^\circ\text{C}$ の範囲で摺動部が完全に浸かるように満たした．摩擦力と油温の測定間隔は，1 s（すべり距離 1.1 m 間隔）とした．

また，試験開始時の潤滑油の供給方式の違いにより摩擦係数の絶対値に差を生じることが報告されている (Pettersson and Jacobson, 2004)．本方式では初期の接触面圧が高く，試験開始時に両試験片の接触速度・方法によっては，瞬間的に油切れを生じ摩擦係数が上昇することが予想される．そのため，電動化したジャッキを用いて接触開始時負荷状態を一定かつ滑らかにすると同時に，試験ごとのバラツキを小さくした．

5.3 摩擦摩耗試験結果

周期構造を形成した DLC 膜の摩擦特性に関する研究において，油潤滑，線接触下での評価は皆無である．そこで試験開始時から周期構造が完全に摩耗するまでを観察するため Table 5-1 に示すように，荷重 10 N，すべり距離 30 km，リング粗さ $R_a=0.05 \mu\text{m}$ の条件で試験を行った．

Fig. 5-4 にすべり距離に伴う摩擦係数の変動を示す．未加工 DLC 膜では，すべり距離が約 4 km まで距離とともに摩擦係数は減少し，その後 30 km まで摩擦係数は大きく変化しなかった．4 km から 30 km までの摩擦係数の変化量は試験開始時を基準とすると，5 %程度であった．一方，周期構造を形成した DLC 膜では，すべり距離が 0.1 km までに摩擦係数は一気に減少し未加工の DLC 膜より低い値を示し，その後 30 km まで徐々に減少し未加工の摩擦係数に漸近した．

試験後(30 km 摺動後)の表面形状の AFM 画像を Fig. 5-5 に示す．Fig. 5-5(a)は未加工の DLC の摩耗痕中心部，Fig. 5-5(b)は周期構造を形成した DLC の摩耗痕中心部である．試験前は未加工，周期構造ともに数百 nm 程度の高さの凹凸があり，算術平均粗さ (R_a) はそれぞれ 15 nm，30 nm であった．しかし試験後には，未加工で $R_a=10.0 \text{ nm}$ ，周期構造付与で $R_a=6.6 \text{ nm}$ となり，周期構造が摩擦係数に影響を与えていると考えられる．

以上より DLC 膜に周期構造を付与することで，試験開始時からすべり距離 5 km までの摩擦係数の挙動に大きな差がみられた．この区間では，表面の微細な凹凸が摩擦係数に大きな影響を与えている可能性が高いと考えられる．

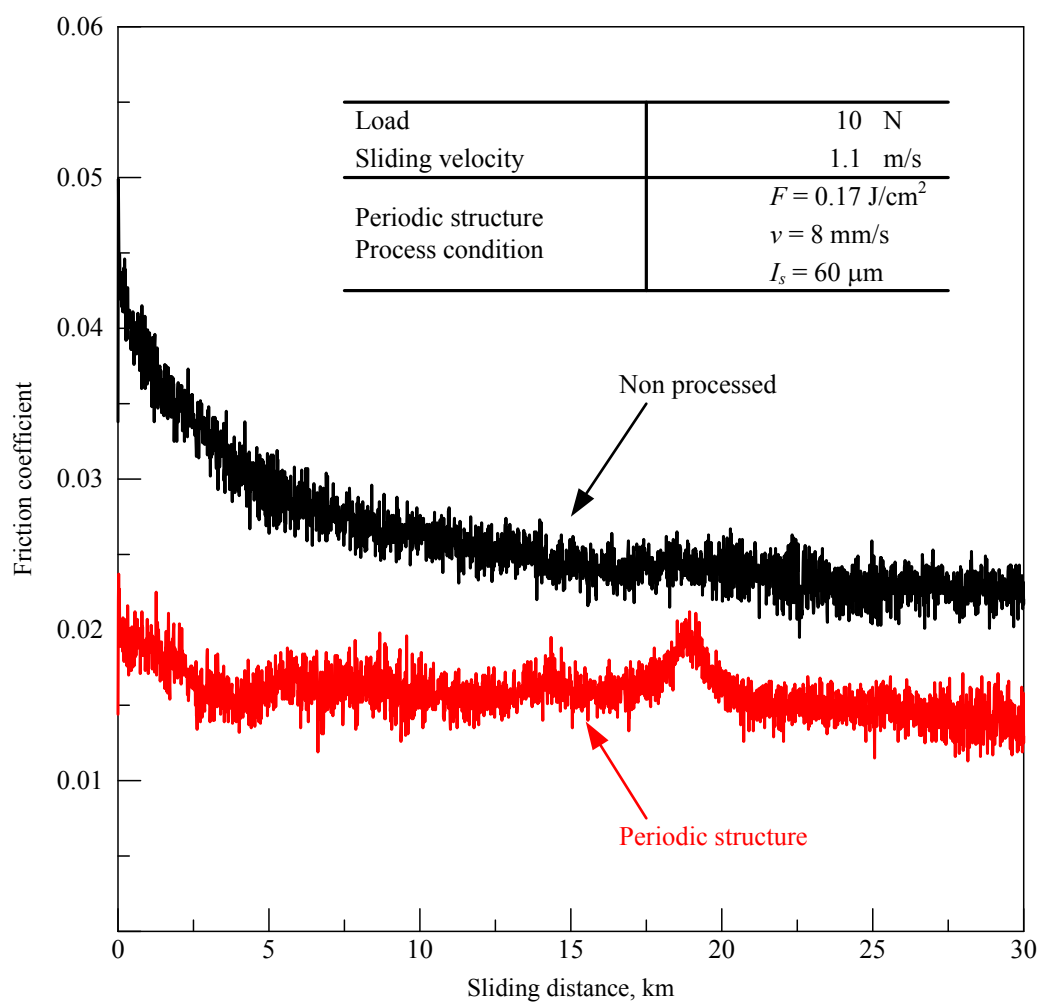


Fig. 5-4 Relationship between sliding distance and friction coefficient.

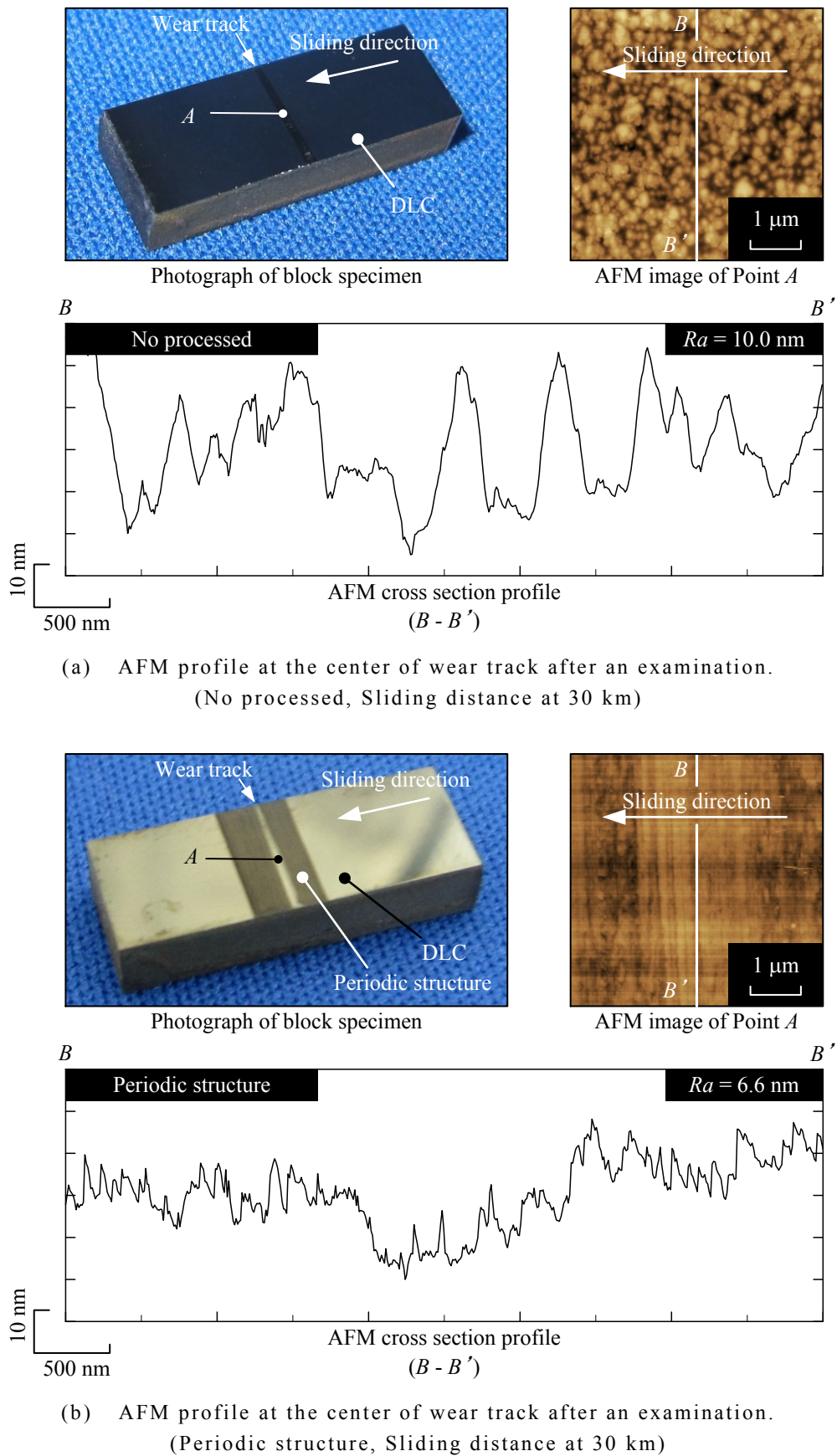


Fig. 5-5 AFM profile of the wear track after an examination.

5.4 結言

周期構造を面積形成した DLC 膜に対し、一方向すべり摩擦試験装置を用いて摩擦試験を行った結果、以下の結論を得た。

- (1) DLC 膜に周期構造を付与することで、試験開始時からすべり距離 5km までの摩擦係数の挙動に大きな差がみられた。
- (2) 周期構造を形成した DLC 膜と未加工の DLC 膜では、試験後のすべり距離 30 km において算術平均粗さに違いがみられ、未加工で $R_a = 10$ nm, 周期構造付与で $R_a = 6.6$ nm であった。
- (3) 周期構造を形成した DLC 膜は、未加工の DLC 膜より低い摩擦係数を示し、摩擦低減効果の可能性が見出された。

参考文献

- 熊田喜生, 橋爪克幸, 木村好次, 円周方向にマイクログループをもつすべり軸受の特性, トライボロジスト, Vol.43, No.6(1998), pp.456-461.
- Mizuno, A., Honda, T., Kikuchi, J., Iwai, Y., Yasumaru, N. and Miyazaki, K., Friction Properties of the DLC Film with Periodic Structures in Nano-scale, Tribology Online, Vol.1, No.2(2006), p.44.
- Pettersson, U. and Jacobson, S., Friction and wear properties of micro textured DLC coated surface in boundary lubricated sliding, Tribology Letters, Vol.17, No.3(2004), pp.553-559.
- 沢田博司, 川原公介, 二宮孝文, 森淳暢, 黒澤宏, フェムト秒レーザによる微細周期構造のしゅう動特性に及ぼす影響, 精密工学会誌論文集, Vol.70, No.1(2004), p.133.
- 梅原徳次, 表面マイクロパターニングによるトライボロジー特性の改良, 機械の研究, Vol.60, No.8(2008), pp.843-849.

第6章 実働機械摺動部品へのテクスチャの形成

6.1 緒言

第1章において、自動車におけるCO₂排出量の削減には、自動車機構内の向上（摩擦損失低減）が有効であると述べた(松本, 1976)(太刀川, 2008). 自動車機構内の摩擦損失は、エンジンによる損失が大部分を占めており、中でもピストンリングとピストンでの損失は40～60 %を占めると報告されている(染谷, 1999)ことから、ピストンリングの摩擦力を低減させることが摩擦損失の低減に有効であることがよく知られている。

ピストン系へのテクスチャリングによる摩擦損失の低減として、ピストンスカート部へのショットピーニング加工(荻原, 2001)やピストンリングへのレーザ加工(Gregory and Izhak, 2006)などが報告されている。被覆技術による低減としては、ピストンリングへのDLC被膜(田牧他, 2010)などが報告されている。しかしながら、フェムト秒レーザによるテクスチャ技術とDLCによる被膜技術を融合させ、ピストンリングへ適用した報告はみられない。

本章では、実働機械摺動部品への展開の一例として、ピストンリングを取り上げ、フェムト秒レーザとNC回転ステージを組み合わせた円筒面加工システムを設計・構築し、曲面を有する部材にも周期構造を形成できることを検証する。

6.2 供試材料および実験方法

6.2.1 供試材料

試験片は、市販のピストンリング（CrNめっき、直径86 mm、厚さ1.2 mm）および外周面にDLC膜を成膜したピストンリングを用いた。Fig. 6-1にピストンリングの写真を示す。ピストンリングは、SUS420J2を基材として、アークイオンプレーティング（AIP; Arc Ion Plating）法によりCrNを成膜した。AIP法は、真空アーク放電を利用して固体材料を蒸発させるイオンプレーティング法の一つである。DLC膜は、非平衡マグネトロンスパッタ（UBMS; Unbalanced Magnetron Sputtering）法により成膜した。CrNの膜厚は38 μm 、硬さは1050 Hv、DLCの膜厚は6 μm 、硬さは1500 Hvである。ピストンリングは、外周面に段差ができないように合口隙間を閉じて固定した。Fig. 6-2にピストンリングを固定した写真を示す。ピストンリングは、一度に複数個の加工ができるように、重ねて固定した。

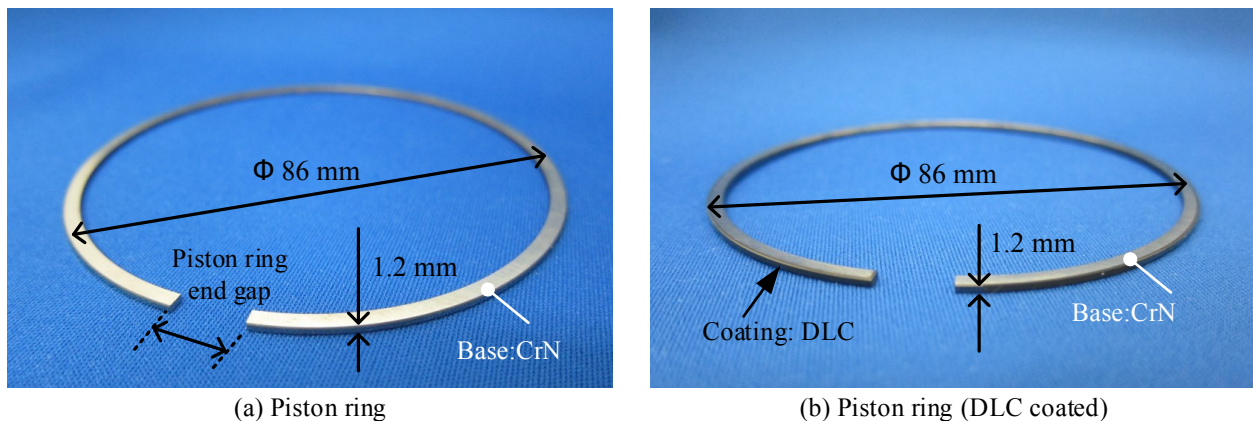


Fig. 6-1 Photograph of piston ring specimen.

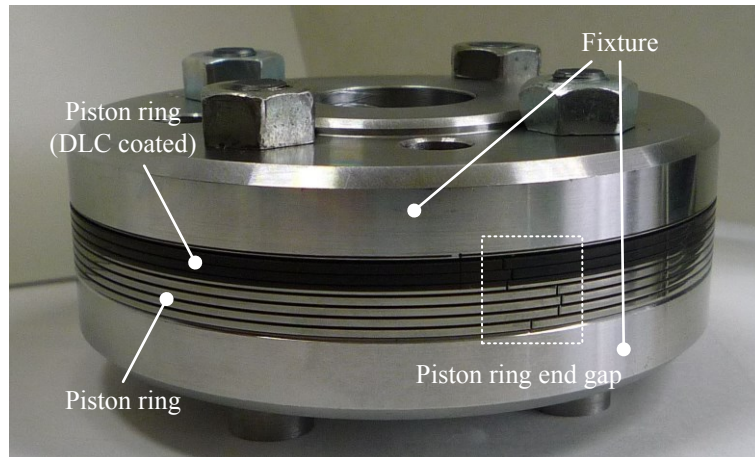


Fig. 6-2 Photograph of fixed piston ring.

6.2.2 加工システムおよび方法

本実験では，第2章で示したフェムト秒レーザー（Fig. 2-11）および光学系（Fig. 2-12）と回転ステージにより円筒面加工を行った．レーザーを凹面鏡（ $f_m = 2000 \text{ mm}$ ）により集光し，焦点位置が回転ステージの回転中心から 43 mm の位置（ピストンリング外周面）となるように光学系を設計した．

円筒面加工は，レーザーを照射しながら一定速度で NC 回転ステージ（Newport. 製：RGV100BL）を回転させることにより行った．Fig. 6-3 に構築した円筒面加工システムの写真を示す．ステージの駆動軸は回転軸および Z 軸の 2 軸であり，回転の範囲は 360° ，分解能は 0.00001° ，最大回転速度は $720^\circ/\text{s}$ である．レーザーをピストンリングの側面に対して垂直に照射し，ピストンリングを一定速度で回転させ，1 回転毎に回転方向と直角の方向（Z 軸方向）に一定量移動させる．円筒面加工は，回転と Z 軸方向移動を繰り返すことにより実現した．制御可能なパラメータは，フルエンス F ，回転速度（送り速度） v ，Z 軸方向への移動量（ずらし量） I_s である．

送り速度 v は，NC 回転ステージの回転中心からの距離と回転数 n により算出される．Fig. 6-4 にピストンリング側面（回転中心から 43 mm の位置）における送り速度 v と回転数 n の関係を示す．送り速度 $v = 24 \text{ mm/s}$ のとき回転速度 $n = 0.089 \text{ s}^{-1}$ である．

実験はフェムト秒レーザーを一定のフルエンス F ，繰り返し周波数 $f_r = 1000 \text{ pulse/s}$ で照射しながら，一定の送り速度 v （ずらし量 I_s ）でステージを動かし円周面直線加工（円筒面加工）を行い，加工痕を走査型電子顕微鏡（Fig. 2-17）を用いて観察した．

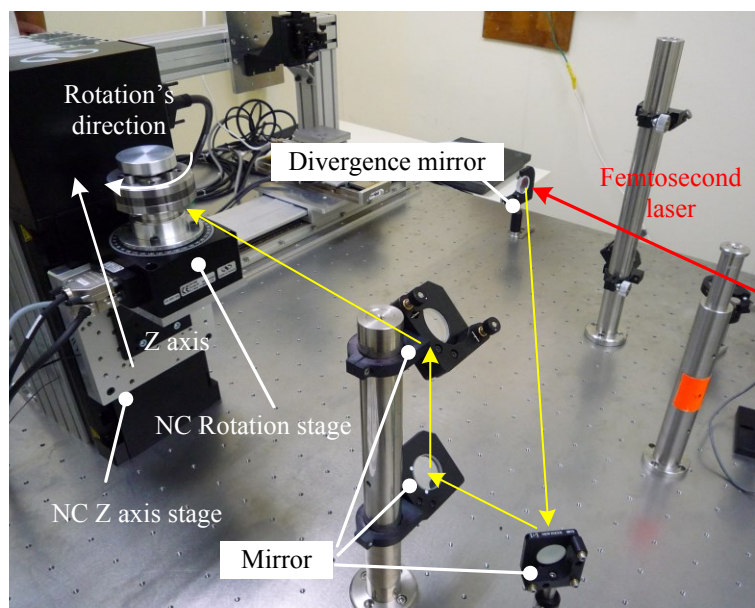


Fig. 6-3 Photograph of cylindrical surface processing system by femtosecond laser system.

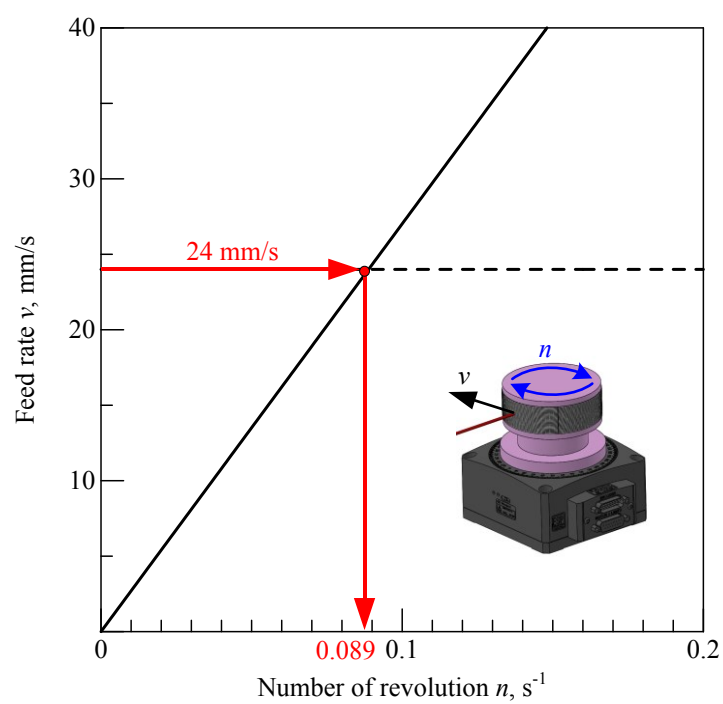


Fig. 6-4 Relationship between number of revolution and feed rate.

6.3 実験結果

ピストンリングに $I_s = 60 \mu\text{m}$, $v = 24 \text{ mm/s}$, $F = 0.12 \text{ J/cm}^2$ で照射したときの外周面中心部の SEM 像を Fig. 6-5 に示す. CrN 膜のピストンリング (Fig. 6-5(a)) および DLC 膜のピストンリング (Fig. 6-5(b)) に周期構造の形成がみられた. 周期間隔は, CrN 膜で $\Lambda = 261 \text{ nm}$, DLC 膜で $\Lambda = 208 \text{ nm}$ であった.

フルエンスと周期間隔の関係を調べるために, DLC 膜ピストンリングに $I_s = 60 \mu\text{m}$, $v = 24 \text{ mm/s}$ で, $F = 0 \text{ J/cm}^2$ (未照射) と $F = 0.08 \sim 0.31 \text{ J/cm}^2$ の範囲の 6 条件で照射した. Fig. 6-6 に各フルエンスで照射したピストンリングの外周面中心部の SEM 像を示す. 未照射面は, 縦方向に周期的な形状がみられる. これは, ピストンリングの製作時に形成された加工痕と考えられる. フルエンス $F = 0.08 \text{ J/cm}^2$ 以上で, 偏光方向 E に対して直角な方向に短い溝がみられ, $F = 0.13 \text{ J/cm}^2$ (0.12 J/cm^2) 以上で長く明瞭な構造が形成された. 周期構造は, $F = 0.13 \text{ J/cm}^2$ (0.12 J/cm^2) 以上で形成を確認でき, 周期間隔はフルエンスの増加に伴い広くなる傾向がみられた.

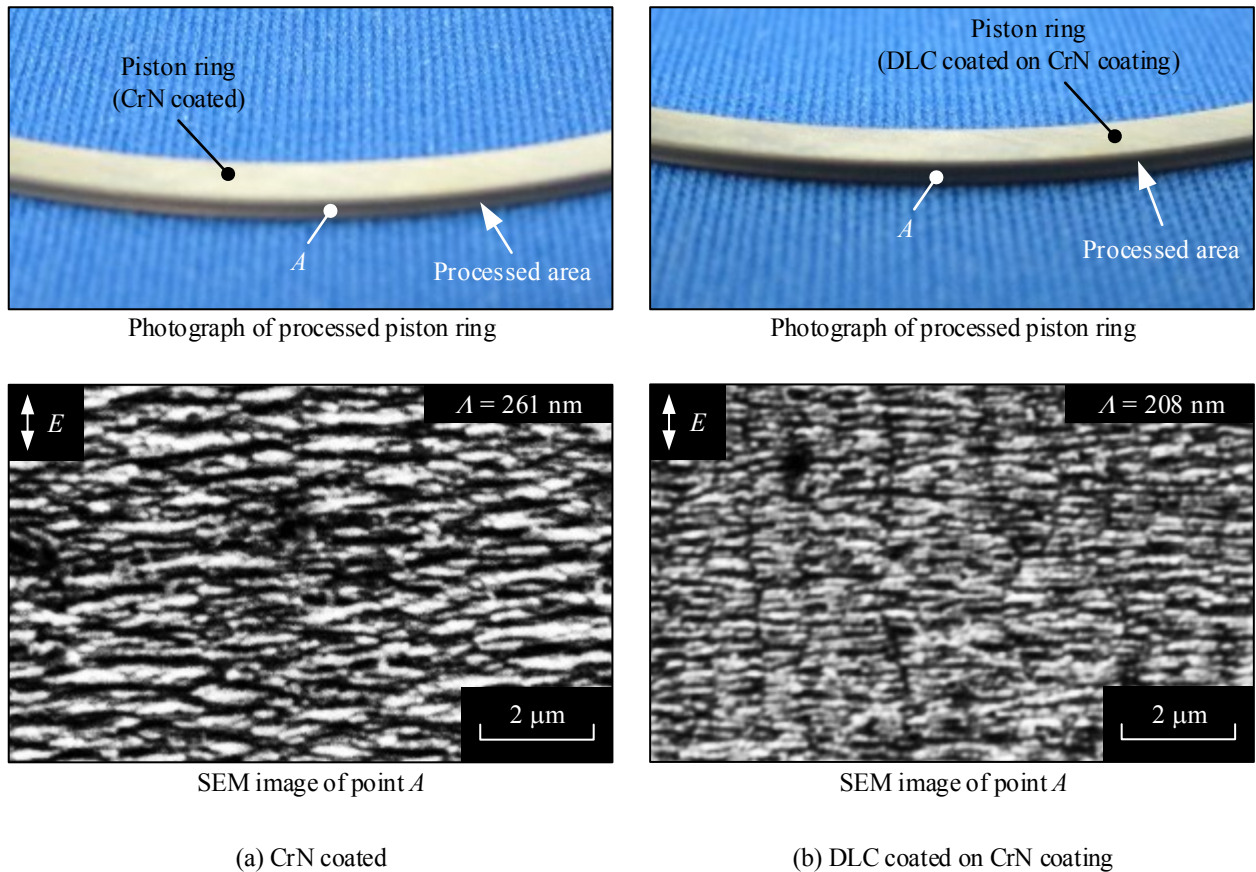


Fig. 6-5 SEM images of cylindrical processed piston ring.
($I_s = 60 \mu\text{m}$, $v = 24 \text{ mm/s}$, $F = 0.12 \text{ J/cm}^2$)

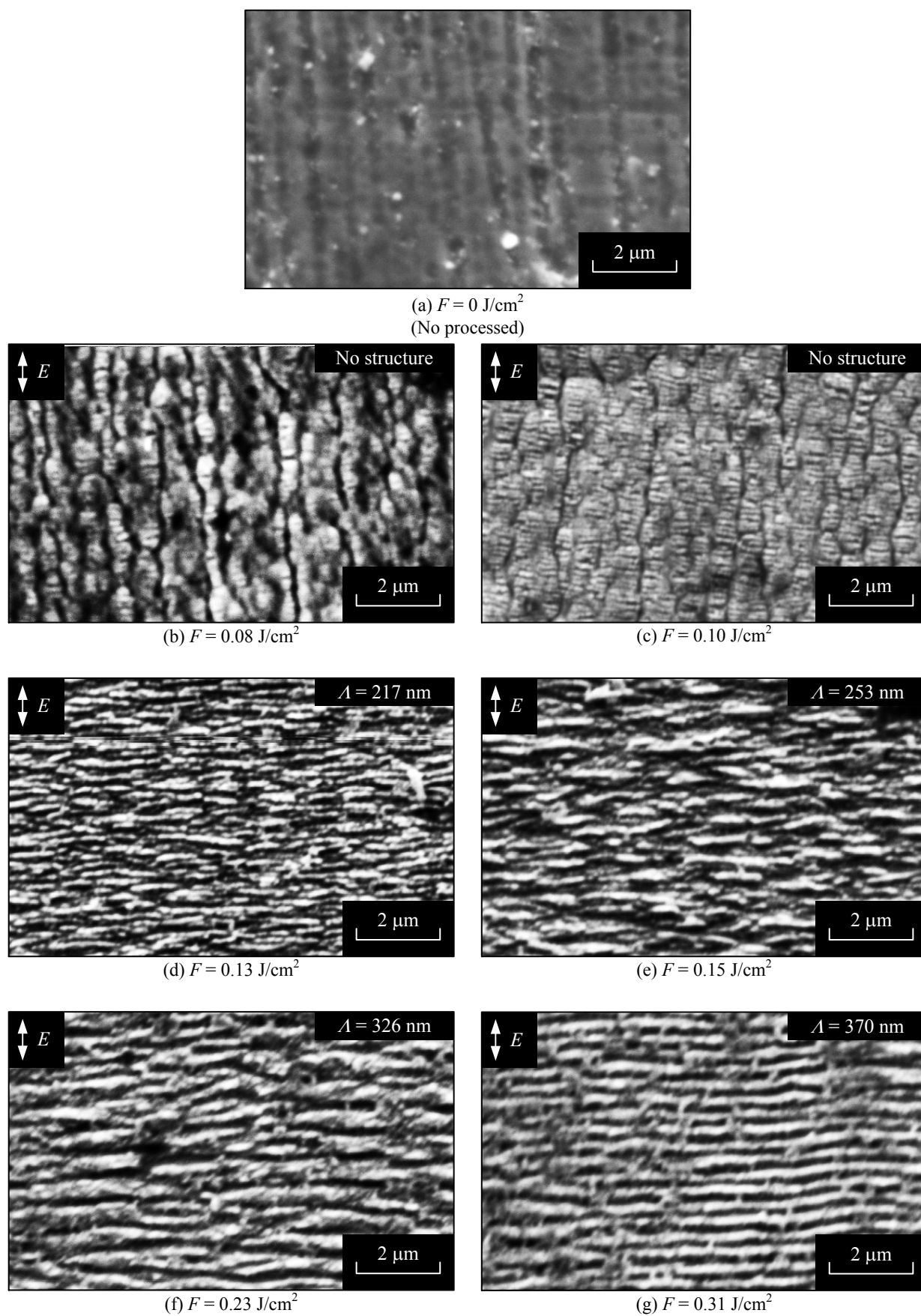


Fig. 6-6 SEM images of cylindrical processed piston ring.
(DLC coated, $I_s = 60\ \mu\text{m}$, $v = 24\ \text{mm/s}$)

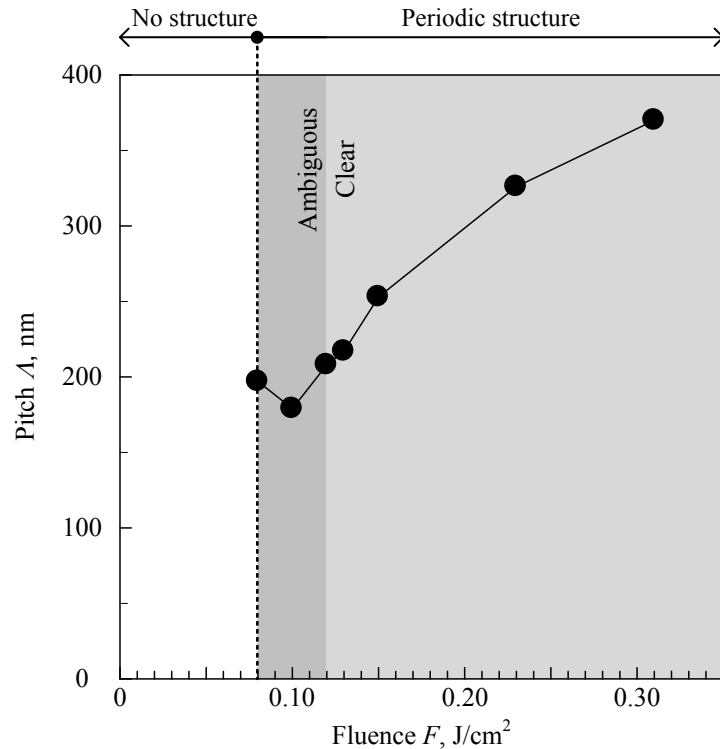


Fig. 6-7 Relationship between fluence and pitch.
(DLC coated, $I_s = 60 \mu\text{m}$, $v = 24 \text{ mm/s}$)

これらの観察結果をフルエンスの変化に対して図示すると、Fig. 6-7 のようになる。周期構造は、 $F = 0.08 \text{ J/cm}^2$ より大きいフルエンスで形成されはじめ、 $F = 0.12 \text{ J/cm}^2$ 以上のフルエンスで長く明瞭に形成された。その周期間隔は、フルエンスの増加に伴い徐々に増加し、フルエンスに対する依存性がみられた。以上の結果より、第5章で摩擦低減効果の可能性がみられた形状（Fig. 4-13 の6点の周期間隔の平均値 $\lambda = 197 \text{ nm}$ ）の形成が可能であるとわかった。

6.4 結言

フェムト秒レーザとNC回転ステージを組み合わせた円筒加工システムを設計・構築し、市販のピストンリングに周期構造を面積形成した結果、以下の結論を得た。

- (1) 各種光学系およびNC回転ステージにより、ピストンリングの摺動面に周期構造を形成できた。
- (2) フェムト秒レーザを $F = 0.12 \text{ J/cm}^2$ で照射しながら、CrN膜およびDLC膜を成膜したピストンリングを $I_s = 60 \mu\text{m}$, $v = 24 \text{ mm/s}$ で走査し面積加工した結果、CrN膜は $\lambda = 261 \text{ nm}$, DLC膜は $\lambda = 208 \text{ nm}$ の周期構造を形成できた。
- (3) DLC膜ピストンリングの周期構造は、 $F = 0.08 \text{ J/cm}^2$ より大きいフルエンスで形成されはじめ、フルエンスの増加に伴い徐々に増加した。
- (4) 第5章で摩擦低減効果の可能性がみられた周期間隔（図4-3-10の6点の周期間隔の平均値 $\lambda = 197 \text{ nm}$ ）の構造を形成できることがわかった。

参考文献

- Gregory, R. and Izhak, E., Testing piston rings with partial laser surface texturing for friction reduction, *Wear*, No.261(2006), pp.792-796.
- 荻原秀実, MD 処理によるエンジンしゅう動抵抗の低減, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集, No.5(2001), pp.327-328.
- 松本清, 内燃機関の摩擦低減について, 日本機械学会誌, Vol.79, No.694(1976), pp.870-976.
- 染谷常雄, エンジンのトライボロジーー摩擦損失低減に関する研究の展望(前編), エンジンテクノロジー, (1999)
- 太刀川英男, 自動車産業のトライボロジーに関する技術課題と DLC コーティング, 表面技術, Vol.59, No.7(2008), pp.437-442.
- 田牧清治, 岩下誉二, 大浦信輔, DLC 適用によるピストンリングフリクション低減, 日本機械学会東海支部総会講演会講演論文集, Vol.59, No.103-1(2010), pp.187-188.

第7章 結論

レーザ加工において、連続波（CW）レーザは溶接・切断などの産業用として、またパルス（Pulse）レーザは非熱加工などの理化学用として開発が進められてきた。特にパルスレーザでは、技術の進歩によりパルス幅がフェムト秒オーダーのレーザが開発され、分子振動や格子振動周期と同程度のごく短時間に高密度なエネルギーを注入できるようになった。それらを用いることにより、熱影響の小さい高精度な加工が可能となった。

パルスレーザの研究において、固体物質にレーザを照射すると、照射痕にレーザ波長程度の周期的な間隔の溝構造（周期構造）が形成されることが偶然発見された。特に新たに開発されたフェムト秒パルスレーザを照射すると形成される間隔が波長よりも短くなることが報告された。このような周期的な溝構造は、摺動部品表面の潤滑剤の保持機能や流体潤滑膜の負荷能力を向上させるテクスチャとして期待されている。

摺動部品表面の被覆として、DLC 膜は、ダイヤモンド構造に由来する高硬度（耐摩耗性）と、グラファイト構造に由来する固体潤滑性（低摩擦性）を兼ね備え、摩擦面に要求される特性をほぼ満たした薄膜として注目されている。

本研究では、摺動部品の摩擦低減への適用を目標として、非熱加工可能なフェムト秒レーザによるテクスチャリングと高硬度かつ炭素材料であるためテクスチャリングが困難な DLC 膜の融合による新しい表面創製法とその工業的な適用の可能性について研究した。

第1章では、摺動部品の表面に低摩擦を導く研究の背景について、テクスチャ技術および被覆技術に注目し、関連する研究の文献調査結果からフェムト秒レーザによる周期構造の形成の課題と DLC 膜の特徴を示し、両者の融合の必要性を明確にし、本研究の目的、課題および解決することによる社会的意義を明らかにした。

第2章では、フェムト秒レーザにより形成されるテクスチャの基礎研究として、レーザの照射条件とレーザスポット径内に形成される形状の関係を調べた。フェムト秒レーザと光学系により加工システムを設計・構築し、DLC 膜に任意の照射エネルギーでレーザを照射し、照射痕に形成された形状を詳細に観察した。照射痕を SEM および AFM により観察を行った結果、テクスチャ（周期構造）の形成が確認された。また、理論的な解析により、本研究における周期構造は、レーザ光と電子プラズマ波との相互作用が支配的なメカニズムであると考えられ、レーザ波長（800 nm）よりも微細な周期間隔の周期構造を形成できることを明らかにした。

第3章では、成膜方法により多種多様な構造をもつ DLC 膜の膜種と形成される形状の関係を調べた。成膜方法や水素含有率などが異なる 6 種類の DLC 膜にレーザを照射して、各 DLC 膜に形成される周期構造の形状を観察した。その結果、すべての DLC 膜に周期構造の形成が確認され、その間隔は水素含有率に依存する傾向がみられた。理論的な解析の結果、水素含有率（成膜方法）の変更により周期間隔の微細化の可能性をみいだした。

第4章では、これまでの周期構造の形成領域は、レーザスポット径内の微小領域であり、工業的な有用性の検証には、数十 mm² の面積加工が急務であったことから、周期構造の大面積形成を目的として、前述の加工システムと NC ステージを組み合わせた面積加工システムを設計・構築し、最適な加工条件を調べた。面積加工は、レーザを照射しながら一定速度でステージ（DLC 膜）を動かす走査型加工とその走査方向に対して直角方向へ一定量移動させる動作を繰り返し行うことで実現した。実験の結果、照射エネルギーを 0.17 J/cm²、走査方向の送り速度を 8 mm/s、一定の移動量を 60 μm とすることにより 30×20 mm² の面に均一に周期構造を形成できることを示すとともに、最適な加工条件を選定する指針を明らかにした。

第7章 結論

第5章では、周期構造の工業的な有用性を検証するために、大面積形成した周期構造に対し、ブロックオンリング方式で摩擦試験を行った。DLC膜と周期構造を形成したDLCの摩擦試験を行い、試験終了後の摩耗痕を観察した。その結果、DLC膜に周期構造を付与することで、摩擦係数の挙動に大きな差がみられ、未加工よりも低い摩擦係数を示した。試験終了後の摩耗痕の観察結果より、算術平均粗さにも違いがみられ、周期構造の形成による摩擦低減の可能性がみいだされた。

第6章では、実働機械摺動部品への周期構造の適用例として、市販のピストンリングへの形成を検証した。前述の加工システムとNC回転ステージを組み合わせた円筒面加工システムを設計・構築した。円筒面加工は、レーザをピストンリング摺動面に照射しながら一定速度で回転させる走査型加工とその走査方向に対して直角方向へ一定量移動させる動作を繰り返し行うことで実現した。実験の結果、両ピストンリングの円筒面に均一に周期構造を形成できることを示した。

摺動部品の摩擦低減を目的として、DLC膜による低摩擦の被膜とフェムト秒レーザによる摩擦低減のテクスチャ技術の融合を実験と考察から実証した結果、周期構造の形成により摩擦が低減されることが明らかになった。実働機械摺動部品への周期構造の適用例としてピストンリングの円筒面への形成も実証し、工業的な有用性を示した。

今後の機械摺動部品には、継続的な摩擦低減が求められると予想され、より低摩擦な被膜の開発と低摩擦を導くテクスチャ技術の融合は、多くの産業分野で期待される。

謝 辞

謝 辞

本論文は、福井大学 大学院工学研究科 機械工学専攻 機能創成工学講座 表面設計研究室にて、岩井善郎先生のご指導のもとに行った研究をまとめたものである。

本研究を進めるにあたり、機械工学専攻の岩井善郎先生、本田知己先生、宮島敏郎先生には、丁寧かつ熱心なご指導、ご鞭撻を賜りました。また、本論文の執筆の際にも貴重なご指導とご助言を頂戴いたしました。謹んで感謝の意を表するとともに、厚く御礼申し上げます。

本論文の審査にあたり、機械工学専攻の大津雅亮先生、竹下晋正先生、服部修次先生には丁寧かつ適切なご指導を賜りました。ここに感謝の意を表します。

福井工業高等専門学校 of 千徳英介先生には、レーザ加工に関わる研究を通じ様々な問題点や解決法など多岐にわたる議論をさせていただき、有益な情報を共有させていただきました。ここに深く感謝いたします。

当時、福井大学大学院生の玉村徹也様には、実験の遂行に際し多くのご協力をいただきました。ここに深く感謝いたします。

福井大学工学研究科の表面設計工学研究室にご在籍の学生と既にご卒業されて研究機関や企業にてご活躍されている皆様には、本研究の全般にわたって多大なご協力とご支援をいただきました。心より感謝いたします。

本研究は、(独) 科学技術振興機構 (JST) の育成研究 (平成 18~21 年度) の一部として行われたものである。研究にあたり JST イノベーションサテライト滋賀の小林鉦士氏、江田和生氏、北村佐津木氏の助言をいただきました。謹んで感謝の意を表すると共に厚く御礼申し上げます。

学会等でご助言、お世話になりました他大学の先生方、企業の皆様に深く感謝いたします。

最後に博士課程の進学、本研究を遂行するにあたり励まし援助していただいた両親とお世話になった全ての皆様に心から感謝の気持ちと御礼を申し上げたく、謝辞にかえさせていただきます。